

German Patent No. 3,833,438 A1

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company,
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43320

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT NO.: 3,833,438 A1

(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁵:

C 08 G 73/06
C 08 L 79/04
C 08 K 5/07
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
C 09 D 179/04
G 03 F 7/028
H 01 L 21/312
H 05 K 3/06
G 02 B 6/44

Application No.:

P 3,833,438.0

Filing Date:

October 1, 1988

Date Laid-Open to Public
Inspection:

April 5, 1990

RADIATION-SENSITIVE MIXTURES AND THEIR USE

Applicant:

BASF AG,
6700 Ludwigshafen Federal
Republic of Germany

Inventors:

Rainer Blum
6700 Ludwigshafen,
Federal Republic of
Germany

Dr. Gerd Rehmer, 6712
Bobenheim-Roxheim,
Federal Republic of
Germany

Dr. Hans Schupp,
6520 Worms
Federal Republic of
Germany

The invention concerns mixtures that are reactive with respect to radiation and that are suitable for the preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones or polyquinazolones, whereby the mixtures comprise certain precursors and carbonyl compounds that contain aromatic residues and whereby the carbonyl compounds, in the excited state produced by UV irradiation, are capable of abstracting hydrogen and experience solubility differentiation as a result of irradiation with actinic light.

They are suitable for the preparation of insulating layers and printed circuits.

Specification

The invention concerns radiation-sensitive mixtures that contain oligomeric and/or polymeric precursors of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, polyquinazolones and related polyheterocyclic compounds, whereby the precursors are changeable in terms of their solubility as a result of irradiation, especially UV irradiation, in the presence of suitable

initiators, as well as processes for their preparation and the use thereof.

It is known that structured layers, especially for the synthesis of electronic circuits, can be produced by first coating soluble, radiation-sensitive precursors (A) that are preferably UV-sensitive onto the substrate from a solution and then drying under mild conditions. An intermediate (B), that is structured and crosslinked correspondingly to the mask, is then formed under a mask with rays of a suitable wavelength. The nonirradiated locations, i.e., the unexposed locations, that still contain the precursor (A), are washed out using suitable solvents. The structure that is formed from the locations that remain intact is finally transformed into the ultimate functional structure of intermediate (C) using high temperatures.

For the preparation of structures that are, for example, exposed to high thermal and mechanical stresses during the preparation or application of integrated circuits in microelectronics, use is preferably made, as substances of the functional precursor (C), of the aforementioned heterocyclic polymers or aromatic-heterocyclic polymers.

The soluble precursors (A) for such polymers (C) have, in general, a polyamide basic structure such that another group is located in the vicinity of the amide group and whereby this other group is generally a carboxyl group, an ester group or an ether group that enters into a condensation reaction with the amide group during transformation into the intermediate (C) on using high temperatures.

Two pathways are known in order to make polyamide basic structures of the intermediate (A) capable of being crosslinked by radiation.

1. Direct crosslinking at the basic polymer chain, whereby one starts out from benzophenone or carbonyl compounds that are structurally similar to benzophenone that crosslink with UV light at the carbonyl group in the presence of suitable photoinitiators. Such systems have been described in, for example, EP-A-0,134,752, EP-A-0,181,837, EP-A-0,162,017 and US-A-4,568,601.

A disadvantageous feature is that only a few benzophenone derivatives are known for the synthesis of suitable polymeric precursors and fewer still are available industrially so that, therefore, the arranging of particular properties in intermediate (C) by means of variations in the synthesis of the polymer is not possible to an adequate extent.

2. Crosslinking by means of side chains with olefinic unsaturated groups and the preparation of suitable precursors for this purpose in the form in which it is described, in for example, DE-A-2,437,397, DE-A-2,437,348, DE-A-2,437,413, DE-A-2,437,369, DE-A-2,919,840, DE-A-2,919,841, DE-A-2,933,826 and DE-A-2,308,830.

Precursors of the designated type that are soluble in organic solvents have been described in, for example, DE-PS 2,308,830. These polymeric precursors are polyaddition or polycondensation products of compounds that carry polyfunctional carbocyclic or heterocyclic radiation-sensitive residues with diamines, diisocyanates, bis-acid chlorides or dicarboxylic acids. The compounds that carry the radiation-sensitive residues

contain two carboxyl groups, carboxylic acid chloride groups, amino acid groups, isocyanate groups or hydroxyl groups that are suitable for addition or condensation reactions together, occasionally, with ethylenic unsaturated groups in the ortho- or para-position thereto that are linked in an ester-like manner to the carboxyl groups. The diamines, diisocyanates, bis-acid chlorides and dicarboxylic acids that are to be reacted with these compounds have at least one cyclic structural element.

In this connection, polyimide precursors that are reactive with respect to radiation are prepared, in particular, by adding unsaturated alcohols such as allyl alcohol to tetracarboxylic acid dianhydrides, such as pyromellitic acid dianhydride, and transforming the carboxylic acid groups of the diesters that are formed thereby into acid chloride groups and subjecting the diester-bis-acid chlorides that are produced to a polycondensation reaction with a diamine that is usually an aromatic diamine such as diaminodiphenyl ether. On using diamino compounds that have amido groups in the ortho-position, polyisoindoloquinazolinediones are produced in a corresponding manner.

Polyoxazinedione precursors are produced by means of the polyaddition of diisocyanates, such as diphenylmethane diisocyanate, to the phenolic hydroxyl groups of olefinic unsaturated diesters such as methylene disalicylate and, in a corresponding manner, polyquinazolinediones are produced by means of the polyaddition of diisocyanates to the amino groups of olefinic unsaturated diesters.

The known preparation procedures generally require several reaction steps and, in addition, low temperatures. In addition,

intensive purification of the reaction products is also required on using acid chlorides, i.e., the synthesis of unsaturated diesters of the type that has been designated is difficult to carry out.

In DE-A-2,933,826, a pathway is shown for circumventing part of these difficulties by means of the addition of unsaturated epoxides to precursors that carry carboxyl groups. A disadvantageous feature in this connection is that carboxyl groups react with epoxide groups at a satisfactory rate only at an elevated temperature and with catalysts. This leads to the formation of products that are frequently insoluble, e.g., as a result of partial imide formation, or incipiently crosslinked products.

Disadvantages of this principle are thus difficulties in the synthesis of the intermediate (A) that result from the unsaturated character of the starting materials and the final materials.

Only relatively low temperatures may, for example, be used and this results in long reaction times and bad extents of reaction. Nevertheless, in addition, polymerization inhibitors have to be added to some extent for the preparation and have to be removed again later in expensive purification steps in order to achieve high sensitivity to light during use.

Another disadvantage results during the storage and processing of the unsaturated intermediates (A), which have to take place under an inert gas and with cooling because of the dangers of oxidation and polymerization.

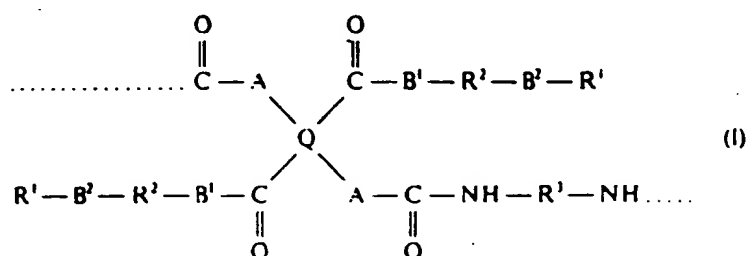
The problem of the present invention is to provide such oligomeric and/or polymeric precursors of polyimides,

polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, polyquinazolones and related polyheterocyclic compounds, that are soluble in organic solvents and that are reactive with respect to radiation and that are capable of being prepared in a simple manner and that are capable of being stored and processed without special precautionary procedures such as inert gas and cooling.

According to the invention, this problem can be solved in a surprising manner by introducing readily abstractable hydrogens into the main polymer chain of the precursors (A) and by using certain carbonyl compounds.

The subject of the present invention is, therefore, radiation-sensitive mixtures that are suitable for the preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones or polyquinazolones and that experience solubility differentiation on irradiation with actinic light and that are characterized in that the radiation-sensitive mixtures consist of

(a) one or more precursors that have structural elements of general formula (I)



in which

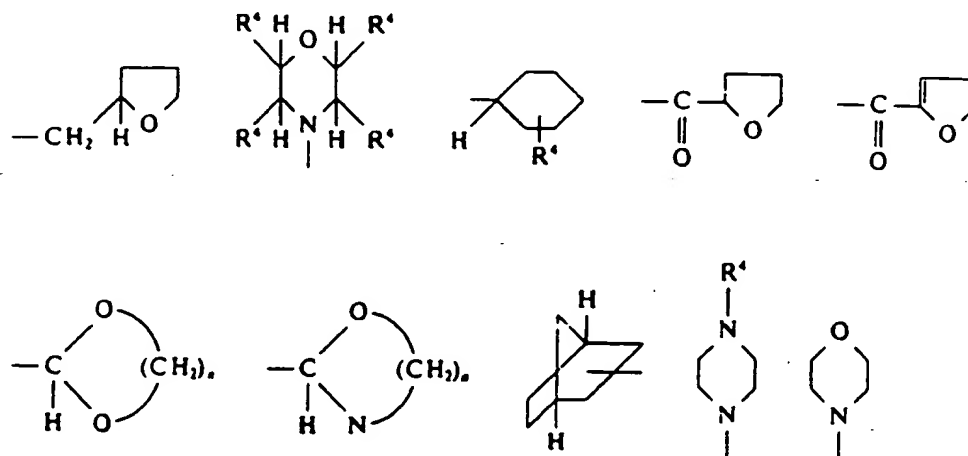
A = -O-, -NH- or a single bond;

Q = an optionally aromatic or heterocyclic tetravalent residue or a residue that contains two bivalent aromatic residues that are linked to one another by means of a bridge group, whereby, in each case, two of the valencies are arranged in the vicinal position relative to one another in the residue;

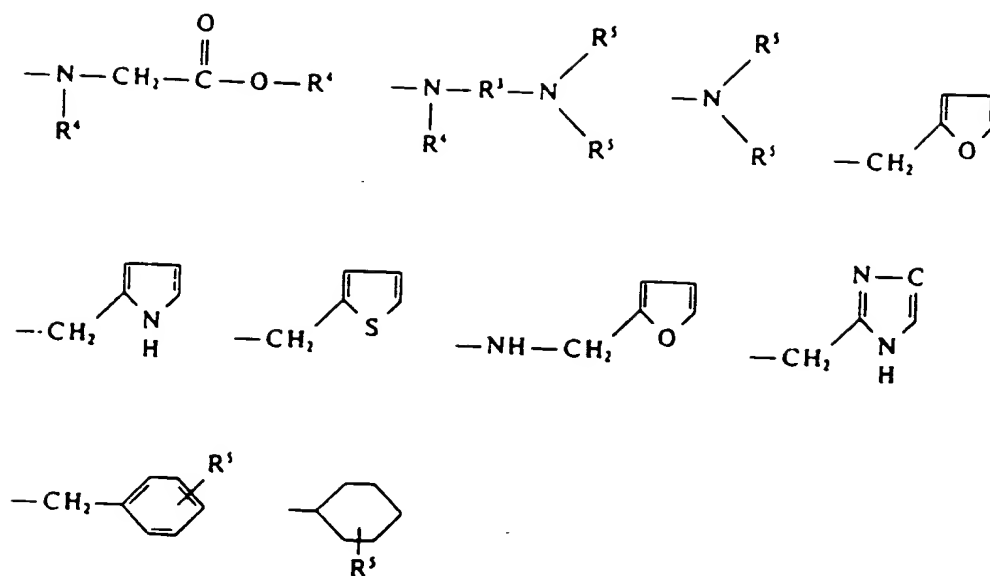
B¹ = -O- or -NR⁴-;

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- or a single bond;

R¹ = H, alkyl, aryl, an ethylenic unsaturated residue or a residue that readily releases hydrogen that is selected from the group comprising isoalkyls, aminoisoalkyls, cycloisoalkyls, cycloisoalkyls with one or more heteroatoms, isoalkylaryls or groups of the following general formulas



(n = 2 or 3)



in which

$n = 2$ or 3 and

R^2 = a bivalent aliphatic or aromatic residue or a single bond;

R^3 = a bivalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic residue that has optionally been substituted by halogen;

R^4 = H, a straight or branched alkyl chain that can be substituted by halogen, and

R^5 = alkyl, aryl, halogen-substituted alkyl or aryl, or otherwise substituted aryl, with the stipulation that at least one of the residues Q and R^3 possesses a readily extractable hydrogen atom;

(b) carbonyl compounds that contain one or more aromatic residues and that are capable of hydrogen abstraction in a state that has been excited as a result of UV radiation and, optionally,

(c) one or more substances from the group comprising a photoinitiator, a photosensitizer, a (leuco) dye and an aliphatic ketone.

Q is thus an optionally halogenated and at least partially aromatic and/or heterocyclic tetravalent residue in which, in each case, two valencies are arranged in the vicinal position relative to one another. If the residue Q has several aromatic and/or heterocyclic structural elements, then the valence pairs are each located at terminal structural elements of this type.

Q and/or R³ possess at least one readily abstractable hydrogen atom in the main molecular chain.

R¹ and/or R² and/or R³ and/or Q can be linked directly to the molecule or by means of linking groups, e.g., by means of ester, ether, amide, amino, or urethane groups [can] additionally possess readily abstractable hydrogen atoms.

As far as the carbonyl compound (b) that contains aromatic residues is concerned, consideration can be given, in particular, to those from the group comprising benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzylideneacetophenone, benzoin, benzoin ether, benzanilide, acetophenone, propiophenone, naphthoquinone, anthraquinone, anthrone and the carbonyl compounds that are derived from these basic materials, e.g., by halogenation or alkylation.

In the same way, the carbonyl compound (b) can be benzophenone and benzophenone derivatives either alone or mixed with 2-hydroxybenzophenone, 3-hydroxybenzophenone and 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid and its anhydride, 3,3',4,4'-tetra-(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 2-phenylbenzophenone, 3-phenylbenzophenone and 4-phenylbenzophenone, 2-alkylbenzophenones, 3-alkylbenzophenones and 4-alkylbenzophenones with, in each case, 1 to 10 C-atoms in the alkyl residue or halogenated (monoalkyl)benzophenones such as 4-(trifluoromethyl)benzophenone and heteroceric dianthrone [sic] and its endo-peroxide or ketones such as 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone, 4,4'-tetramethylaminobenzophenone and the salts of these amines as well as, if required, aliphatic ketones, such as acetone, methyl isobutyl ketone, isoamyl ketone and copolymers of carbon monoxide with ethylene, either alone or in combination with the aforementioned carbonyl compounds.

The radiation-sensitive mixtures according to the invention generally contain the carbonyl compound (b) in a quantity of 0.001 to 200 wt% or, preferably, 1 to 20 wt% based on the precursor (a).

The carbonyl compounds (b) can be used in solid, dissolved, dispersed or molten monomeric and/or polymeric form in the radiation-sensitive mixtures according to the invention; moreover, additional noncarbonyl photoinitiators and/or certain dyes can be added in order to improve the light sensitivity or in order to adapt the absorption to a UV source of radiation.

Polyaddition products that contain carboxyl groups and derive from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds can be linked to the carboxyl groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group, or polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates can be linked to the carboxyl groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group, or polyaddition products that contain carboxyl groups and are derived from aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates can be linked to the carboxylic groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group for the synthesis of the precursors (a) that can be used in monomeric, polymeric or oligomeric form or in mixtures of various stages of polymerization.

The subject of the present invention is, therefore, a process for the preparation of radiation-sensitive mixtures according to the invention whereby, in order to introduce the residues R^1 into the precursors (a), polyaddition products that contain carboxyl groups and derive from aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates, and/or polyaddition products that contain carboxyl groups and are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxycarboxylic acids and diisocyanates, and/or polyaddition products that contain carboxyl groups and are derived from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds, are reacted with the monoadducts of diisocyanates with compounds of the structure R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-(B^2)-NH_2$ or R^1-COOH .

In regard to the preparation of the precursors (a), it is preferable to introduce the residues R^1 into polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic diaminocarboxylic acids and diisocyanates and/or polyaddition products that contain carboxyl groups and are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates and/or polyaddition products that contain carboxyl groups and are derived from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds, in such a quantity that the ratio of the residues R^1 to the carboxyl groups of the polyaddition products that contain carboxyl groups amounts to 1:1 to 0.05 to 1.

As the tetracarboxylic acid anhydride in this connection, use is preferably made of pyromellitic acid anhydride and/or benzophenonetetracarboxylic acid anhydride; as the dihydroxydicarboxylic acid, use is preferably made of 4,4'-dihydroxydiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid; as the diaminodicarboxylic acid, use is preferably made of 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid.

The radiation-sensitive mixtures according to the invention can additionally contain radiation-sensitive residues, in addition to the groups that are contained therein and that are capable of being crosslinked by means of the residues R^1 , especially residues with ethylenic double bonds and/or other residues that crosslink with bis-azides.

The radiation-sensitive mixtures according to the invention can also be used mixed with other radiation-sensitive substances and/or nonradiation-sensitive substances.

The subject of the invention is also the use of the radiation-sensitive mixtures according to the invention for the production of protective and insulating layers for use in the construction of printed circuits and integrated circuits, whereby they are subjected to crosslinking by radiation and/or thermal aftertreatment or whereby they are exposed under a mask and are thereby partially crosslinked by radiation and, thereafter, structured with suitable solvents and then optionally subjected to a thermal aftertreatment.

The subject of the present invention is also the use of the radiation-sensitive mixtures according to the invention for lacquers, coating agents, as embedding materials or as a protective layer of optical fibers.

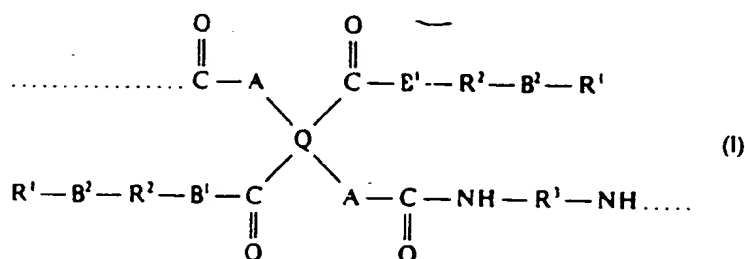
The precursors (a) according to the invention are soluble in organic solvents, particularly polar solvents, such as, for example, formamide, acetamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, butyrolactone, caprolactam, the hexamethylphosphoric acid trisamide or their mixtures and they are capable of being manufactured in a simple manner and they can be stored and processed without the application of special precautionary procedures and without losing their reactivity with respect to radiation.

The radiation-sensitive mixtures according to the invention, i.e., the mixture of the precursors (a) with the carbonyl compounds (b) that have been designated above and that are capable of hydrogen atom abstraction in their excited state produced by UV radiation excel, in particular, by virtue of low losses in the composition during the formation of the final

functional structures (c) and hence, as a result of this, good imaging of structures in their usage in microelectronics technology.

The following can be stated in detail concerning the structural components of the precursors (a), that are to be used according to the invention, and the radiation-sensitive mixtures.

The precursors (a) according to the invention preferably contain, or comprise, groups of general formula (I)



in which

A = -O-, -NH- or a single bond;

Q = an optionally halogenated aromatic and/or heterocyclic tetravalent residue, i.e. a tetrafunctional residue, in which, in each case, two valencies are arranged in the vicinal position relative to one another or a residue containing two bivalent aromatic residues that are linked to one another by means of a bridge group Y (see below), i.e., altogether, a tetravalent residue in which, in each case, two valencies are arranged in the vicinal position relative to one another; if the residue Q has several aromatic and/or heterocyclic structural elements, then the valence pairs are located, in each case, at the terminal structural elements of this type with at least one readily

abstractable hydrogen atom, provided this is not contained in R^3 , such as for example, 4,4'-isopropylidenediphthalic acid, dicarboxyldihydroxydiphenylisopropylidene, tetrahydrofuranetetracarboxylic acid, mercaptoanthracenetetracarboxylic acid, 9,10-dimercaptoanthracenedicarboxylic acid or diisopropylidicarboxydiphenylmethane;

$B^1 = -O-$ or $-NR^4-$;

$B^2 = -NH-CO-NH-$, $-NH-CO-O-$, $-NH-CO-$ or a single bond;

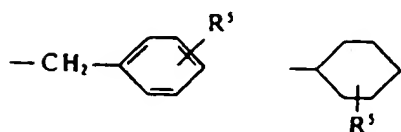
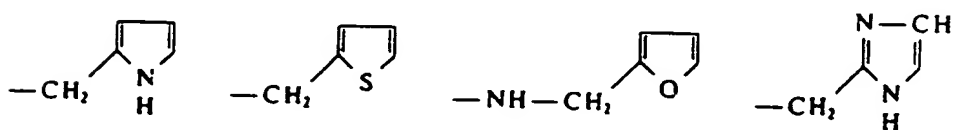
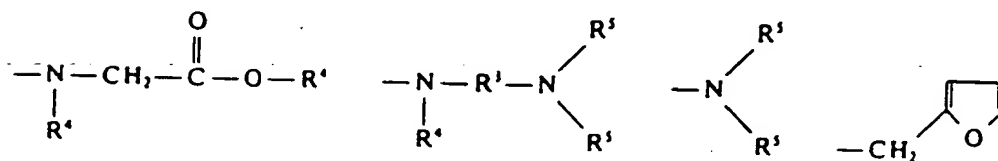
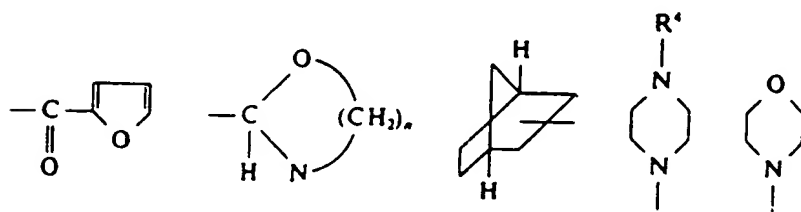
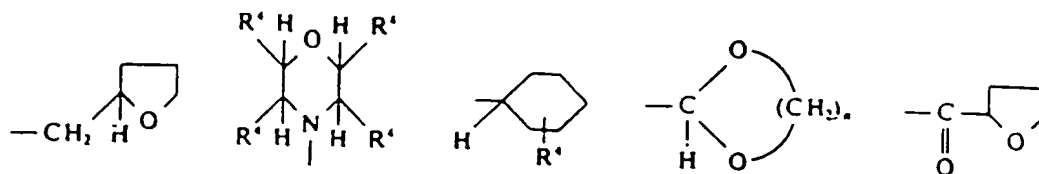
$R^2 =$ a bivalent aliphatic or aromatic residue or a single bond;
 R^2 can also contain a readily extractable hydrogen atom;

$R^3 =$ a bivalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic residue that can also optionally be halogen substituted and that is preferably derived from diamines and diisocyanates that are described in still more detail below, or a single bond;

R^3 can contain a readily extractable hydrogen atom; it must contain the latter if Q does not contain a readily abstractable hydrogen atom;

$R^1 = H$, alkyl with 1 to 10 carbon atoms such as, for example, isopropyl; aryl such as, for example, cumyl, benzyl; an ethylenic unsaturated residue, e.g., allyl, acryl, methacryl; or a residue that readily releases hydrogen from the group comprising isoalkyls with 3 to 12 carbon atoms such as, for example, isopropyl, isobutyl or ethylhexyl; aminoisoalkyls with 3 to 12 carbon atoms such as, for example, diisopropylaminoethyl, isopropylaminoalkyl, *N*-isobutylisopropylaminoalkyl; cycloisoalkyls with 5 to 8 carbon atoms such as, for example,

methylcyclohexyl or isopropylcyclohexyl; cycloisoalkyls that contain one or more heteroatoms such as, for example, furfuryl, tetrahydrofurfuryl, p-methyl, terpene, thymol residues or groups with the following formulas



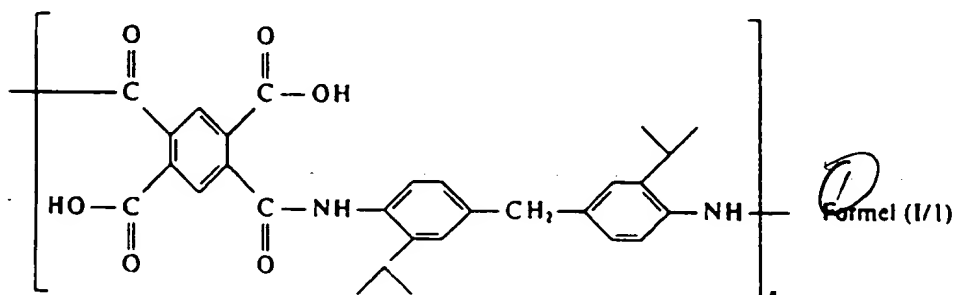
in which

$n = 2$ or 3 and

$R^4 = H$, straight chain alkyl with 1 to 15 carbon atoms, branched alkyl with 1 to 15 carbon atoms, straight or branched alkyl chain that is substituted by halogen such as, for example, Cl, F, Br such as, for example, $-C(CF_3)$ or isopropyl;

$R^5 =$ alkyl with 1 to 15 carbon atoms such as, for example, isopropyl, isobutyl or isoamyl; aryl such as, for example, isoamylphenyl; alkyl that has been substituted by halogen such as, for example, F, Cl or Br; aryl with 1 to 15 carbon atoms that has been substituted by halogen such as, for example, F, Cl, Br.

Examples of the precursors (a) of general formula (I) are:



Key: 1 Formula

Q: pyromellitic acid residue;

R³: 4,4'-methylene-bis-(2,6-diisopropylaniline) residue with abstractable hydrogen atoms;

B¹: -O-;

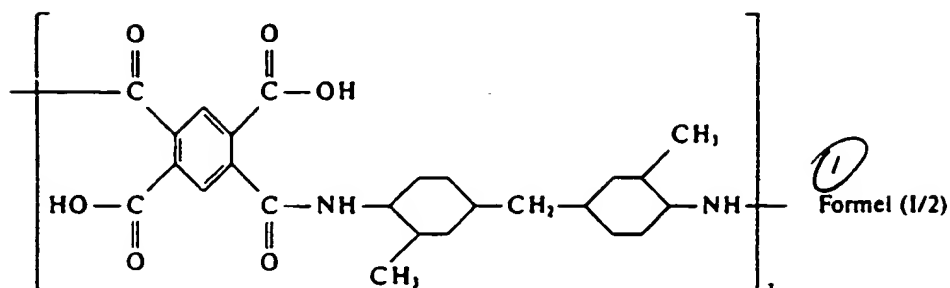
R²: single bond;

B²: single bond;

R¹: H;

A: single bond;

n: 2 to approximately 200



Key: 1 Formula

Q: pyromellitic acid residue;

R³: [4,4'-diamino(3,3-dimethyl)biscyclohexyl]methane residue
that, according to the invention, carries readily
abstractable hydrogen atoms

B¹: -O-;

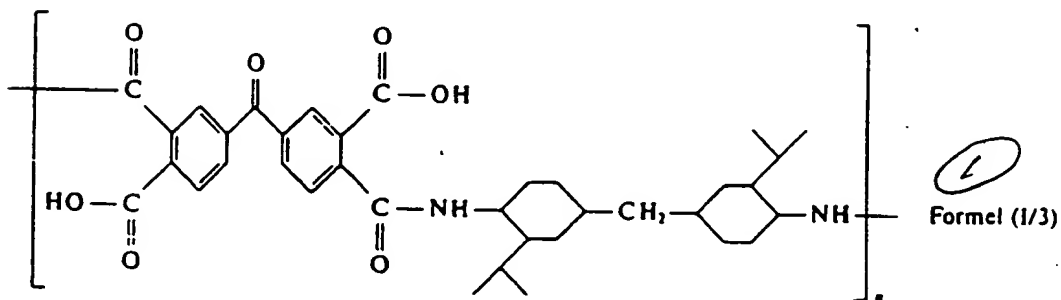
R²: single bond;

B²: single bond;

R¹: H;

A: single bond;

n: 2 to approximately 200



Key: 1 Formula

Q: benzophenonetetracarboxylic acid residue;

R³: [4,4'-diamino-(3,3'-diisopropyl)biscyclohexyl]methane residue that carries readily abstractable hydrogen atoms;

B¹: -O-;

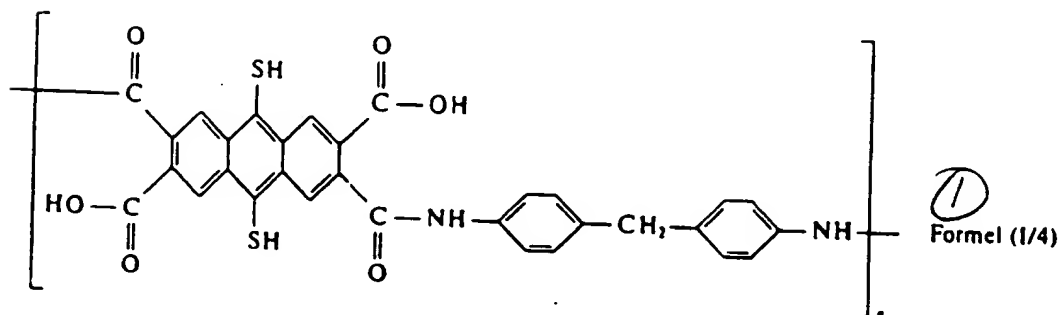
R²: single bond;

B²: single bond;

R¹: H;

A: single bond;

n: 2 to approximately 200



Key: 1 Formula

Q: 9,10-dimercaptoanthracenetetracarboxylic acid that carries readily abstractable hydrogen atoms

R³: diaminodiphenylmethane residue

B¹: -O-;

R²: single bond;

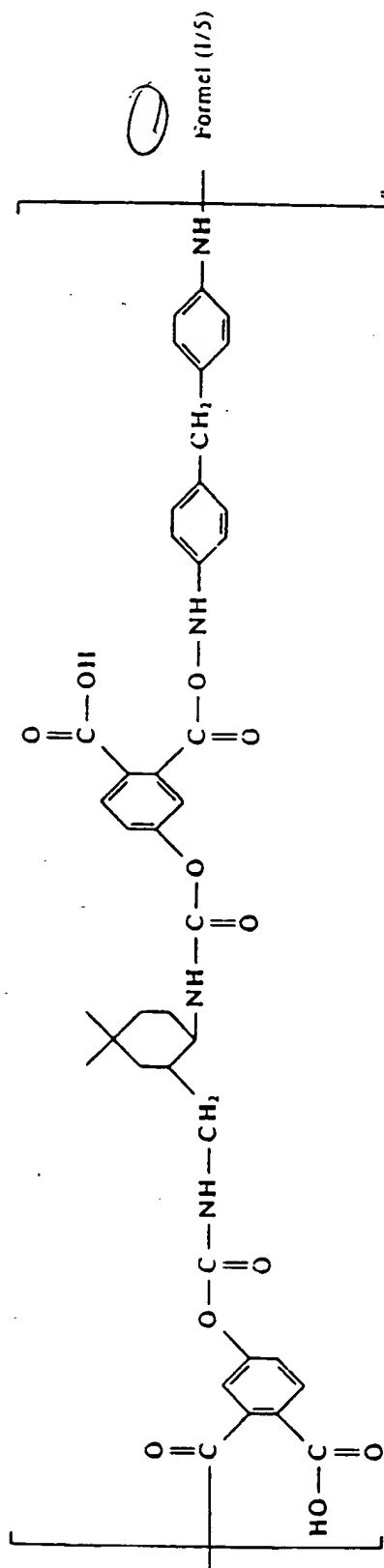
B²: single bond;

R¹: H;

A: single bond;

n: 2 to approximately 200

On treatment at higher temperatures, generally >150°C, the precursors (a) of formulas (I/1) to (I/4) lead to polyimides as the substances of intermediate (C).



Key: 1 Formula

Q: trimellitic acid/isophorone diisocyanate reaction product that carries readily abstractable hydrogen atoms;

R³: diisocyanatodiphenylmethane residue;

B¹: single bond;

R²: single bond;

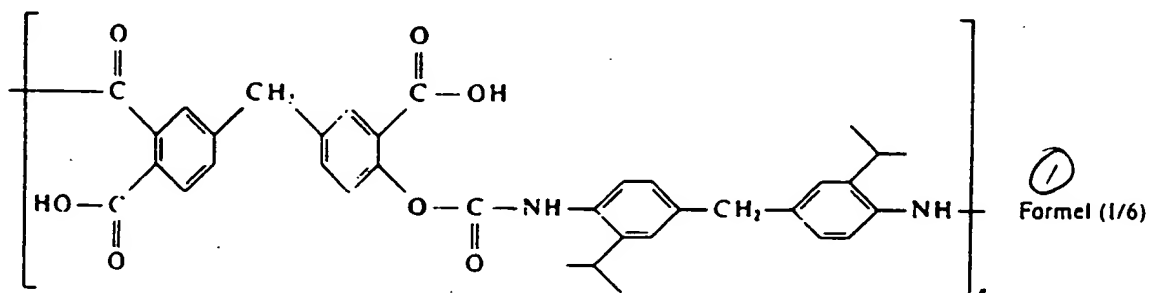
B²: single bond;

R¹: H;

A: single bond;

n: 2 to approximately 200

On treatment at higher temperatures, generally $\geq 150^{\circ}\text{C}$, the precursors (a) of formula (I/5) lead to polyimides as substances of stage (C).

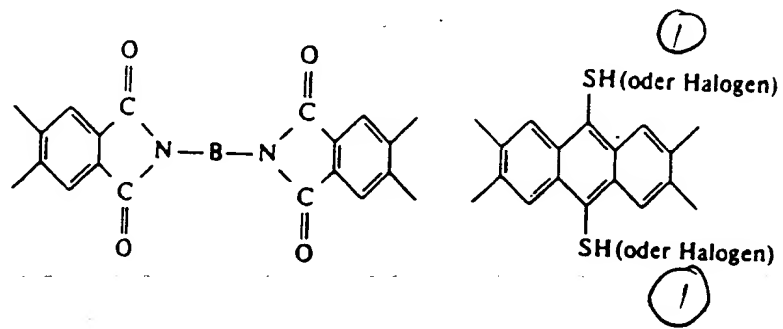
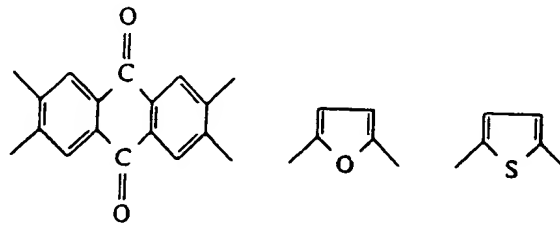
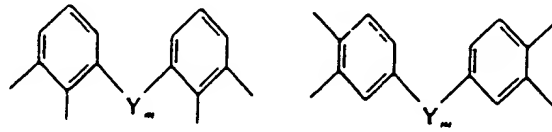
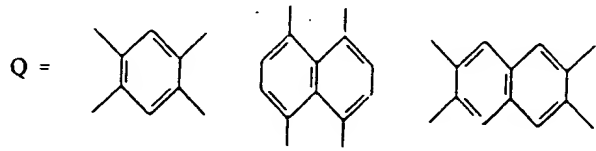


Key: 1 Formula

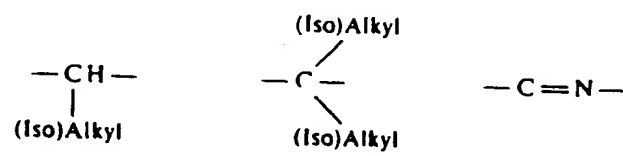
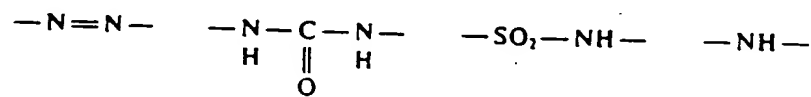
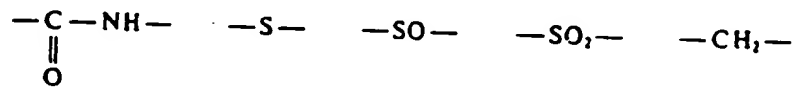
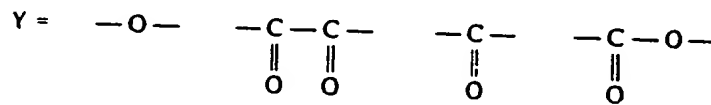
- Q: 3,3'-dicarboxyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethane residue;
- R³: 4,4'-diisocyanato(3,3'-diisopropyl)diphenylmethane residue
that, according to the invention, carries readily
abstractable hydrogen atoms;
- B¹: single bond;
- R²: single bond;
- B²: single bond;
- R¹: H;
- A: -O-;
- n: 2 to approximately 200

On treatment at higher temperatures, generally $\geq 150^{\circ}\text{C}$, precursors (a) of formula (I/6) lead to polybenzoxazinediones as the substances of stage (C).

In regard to the tetravalent residue Q in general formula (I), consideration can be given, for example, to the following residues without limiting the claimed structures to those with these structural groups.



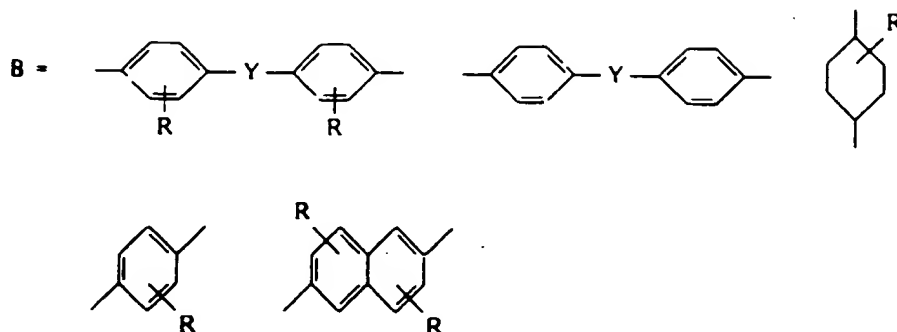
②
worth:



Key: 1 or halogen
2 in which

m = 0 or 1;

(Iso)alkyl = n-alkyl with, in each case, 1 to 10 carbon atoms or isoalkyl with 3 to 12 carbon atoms.



R = alkyl with 1 to 10 carbon atoms, isoalkyl with 1 to 10 carbon atoms, halogen or H.

Precursors according to the prior art are obtained by incorporating the groups that are capable of being crosslinked with radiation by means of bis-azides or benzophenone groups into these double bonds, and these products are used in the presence of suitable photoinitiators.

Basically, two pathways can be used for the synthesis of the precursors (a) according to the prior art:

1. Introduction of the light-sensitive group into the monomer components and, thereafter, synthesis of the higher molecular weight precursors.

A typical example of this pathway is indicated in DE-2,437,397, namely the addition of allyl alcohol to pyromellitic anhydride, reaction of the semiester that is produced with thionyl chloride to give the acid chloride and synthesis of the polymers from this by means of diamines.

Further steps in the prior art and the synthesis pathways starting out from unsaturated monomeric components are, for example, described in DE-A-2,437,369, DE-A-2,437,413, DE-A-2,919,840, DE-A-2,919,841, DE-A-3,411,660, DE-A-3,411,697, DE-A-3,411,706, DE-A-3,411,714, US 4,551,522 and US 4,558,117.

2. Another pathway for the introduction of light-sensitive unsaturated groups comprises initially synthesizing polymeric or oligomeric products without light-sensitive groups and then introducing light-sensitive groups into these.

A typical example of this pathway is described in, for example, DE-A-2,933,826: pyromellitic anhydride and diaminodiphenyl oxide in dimethylacetamide as the solvent is added to a polyamide that contains carboxyl groups. Double bonds are then introduced at these carboxyl groups using glycidyl methacrylate, as a result of which, the preproducts that are formed are capable of being crosslinked in the presence of photoinitiators, using UV light.

Further steps in regard to the prior art in which the subsequent introduction of light-sensitive groups into polymeric preproducts has been described are, for example, DE-A-2,933,827 and DE-A-3,021,748.

According to the invention, polymeric and/or oligomeric precursors (a) for polyimides, polyisoindoloquinazolinedinones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones and related

polyheterocyclic compounds are made accessible to crosslinking by radiation by synthesizing them from components that possess readily abstractable hydrogen atoms and using these in combination with carbonyl compounds (b) that are carbonyl compounds that are capable of hydrogen atom extraction in the excited state caused by light, preferably UV light.

The precursors (a) in the sense of the invention carry structural groups directly on the main chain, whereby the structural groups possess hydrogen atoms that are readily capable of abstraction, e.g. isoalkyl, residues, such as isopropyl, isobutyl, ethylhexyl, methylcyclohexyl residues; and aminoisoalkyl residues, such as diisopropylaminomethyl, isopropylaminoalkyl, N-isobutylisopropylaminoalkyl, furfuryl, tetrahydrofurfuryl, benzyl, cumyl, p-menthyl, terpene and thymol residues.

These residues can also be additionally substituted; in particular, they can be alkylated and/or halogenated.

The carbonyl compounds are preferably aromatic ketones such as benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzylideneacetone, benzoin, benzoin ether, naphthoquinone, anthraquinone, anthrone, and the carbonyl compounds that are derived from these basic materials, e.g., by halogenation or alkylation and aromatic/aliphatic ketones such as acetophenone and propiophenone.

Benzophenone and benzophenone derivatives are especially preferred, either alone or mixed, such as, for example, 2-, 3-, or 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid,

3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid and its anhydride, 3,3',4,4'-tetra(tert-butylperoxycarboxy)benzophenone, 2-, 3-, [or] 4-phenylbenzophenone, 2-, 3-, [or] 4-alkylbenzophenones with, in each case, 1 to 10 C-atoms in the alkyl residue, halogenated (monoalkyl)benzophenones such as 4-(trifluoromethyl)benzophenone. Heterocericum dianthrone and its endo-peroxide are also suitable. Ketones such as 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone and 4,4'-tetramethylaminobenzophenone and the salts of these amines are also suitable. In addition, aliphatic ketones, such as acetone, methyl isobutyl ketone, isoamyl ketone and copolymers of carbon monoxide with ethylene can also be used.

Mixtures of the carbonyl compounds can also be used with advantage.

In this connection, the carbonyl compound is used in quantities of 0.001 to 90% or, preferably, 0.1 to 10% based on the precursor (a). The carbonyl compounds can be used in the solid, dissolved, dispersed or molten, monomeric and/or polymeric form.

The type and quantity of the carbonyl compound (b) that can be used with advantage is determined, among other things, the desired coating thickness, the degree of polymerization of the precursor (a), the chemical synthesis of the precursor (a) and the spectrum of the source of UV radiation that is used.

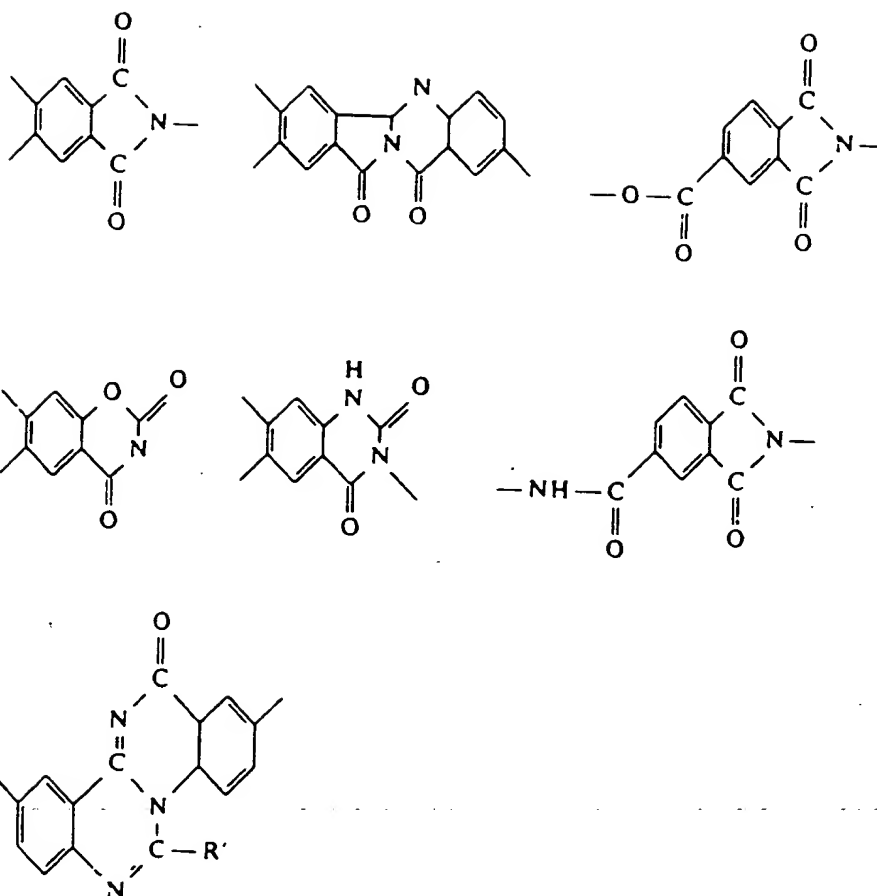
It is also possible to add noncarbonyl photoinitiators, sensitizers and/or certain dyes in order to improve the light sensitivity and/or in order to adapt the absorption to a UV source of radiation.

The selection of suitable additional stabilizers, photoinitiators and/or dyes takes place according to the prior art and is not the subject of the present invention.

As far as conventional inactive ingredients and additives are concerned, that can also be used if required, consideration can be given, in particular, to surface active agents, in order to improve the flow characteristics, and also viscosity-regulating substances.

The synthesis of the polymeric and/or oligomeric precursors (a) that carry residues R^1 that contain carboxyl groups takes place according to the prior art and generally starts out from polycarboxylic acids and/or polycarboxylic acid anhydrides, polyhydroxypolycarboxylic acids, polyaminopolycarboxylic acids or, preferably, from tetracarboxylic acids or tetracarboxylic acid dianhydrides that form residue Q in formula (I).

Derived from this residue Q, the final products (C) preferably have the following structural units:



$R' =$ alkyl with 1 to 6 carbon atoms; isoalkyl with 3 to 12 carbon atoms, or H.

Examples of polycarboxylic acids by means of which the residue Q of formula (I) can be introduced are, for example, the following acids or their anhydrides:

2,3,9,10-perylenetetracarboxylic acid,

1,4,5,8,-naphthalenetetracarboxylic acid,
2,6-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid,
2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid,
phenanthrene-1,8,9,10-tetracarboxylic acid, pyromellitic acid,
trimellitic acid, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid,
2,2',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic acid,
4,4'-isopropylidenediphthalic acid, 3,3'-propylidenediphthalic
acid, 4,4'-oxydiphthalic acid, 4,4'-sulfonyldiphthalic acid,
3,3'-oxydiphthalic acid, dicarboxy dihydroxydiphenylmethane
isomers, diaminodicarboxy diphenylmethane isomers,
dicarboxy dihydroxyphenyl oxide isomers, diaminodicarboxy diphenyl
oxide isomers, dicarboxy dihydroxydiphenylsulfone isomers,
diaminodicarboxy diphenylsulfoxide isomers,
4,4'-methylenediphthalic acid, 4,4'-thiodiphthalic acid,
4,4'-acetylidenediphthalic acid,
2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid,
1,2,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
1,2,3,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
benzene-1,2,3,4-tetracarboxylic acid,
thiophene-2,3,4,5-tetracarboxylic acid,
1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindane-5,6-dicarboxylic
acid, 1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindane-6,7-
dicarboxylic acid, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid,
tetrahydrofuran tetracarboxylic acid,
9-bromo-10-mercaptoanthracenetetracarboxylic acid,
9,10-dimercaptoanthracenedicarboxylic acid,
benzophenonetetracarboxylic acid and substitution products of
these polycarboxylic acids, especially halogen and/or alkyl
substitution products.

In order to introduce the residues R^3 into the preproducts (a), one generally starts out from diamines or diisocyanates.

Suitable diamines are, for example, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-methylene-bis-(o-chloroaniline), 3,3'-dichlorobenzidine, 3,3'-sulfonyldianiline, 4,4'-diaminobenzophenone, 1,5-diaminonaphthalene, bis-(4-aminophenyl)dimethylsilane, bis-(4-aminophenyl)diethylsilane, bis-(4-aminophenyl)diphenylsilane, bis-(4-aminophenyl)dimethylsilane, bis-(4-aminophenyl)-ethylphosphine oxide, N-(bis-(4-aminophenyl))-N-methylamine, N-(bis-(4-aminophenyl))-N-phenylamine, 4,4'-methyl-bis-(3-methylaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-ethylaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-methoxyaniline), 5,5'-methylene-bis-(2-aminophenol), 4,4'-methylene-bis-(2-methylaniline), 5,5'-oxy-bis-(2-aminophenol), 4,4'-thio-bis-(2-methylaniline), 4,4'-thio-bis-(2-methoxyaniline), 4,4'-thio-bis-(2-chloroaniline), 4,4'-sulfonyl-bis-(2-ethoxyaniline), 4,4'-sulfonyl-bis-(2-chloroaniline), 5,5'-sulfonyl-bis-(2-aminophenol), 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobenzophenone, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobenzophenone, 3,3'-dichloro-4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminobiphenyl,

m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, 4,4'-methylenedianiline, 4,4'-oxydianiline, 4,4'-thiodianiline, 4,4'-sulfonyldianiline, 4,4'-isopropylidenedianiline, 3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 3,3'-dicarboxybenzidine, diaminotoluene.

Diamines with readily abstractable hydrogen atoms are, for example, diaminodicyclohexylmethane, diamino(dimethyl)dicyclohexylmethane, diamino(dimethyldiisopropyl)dicyclohexylmethane, diamino(tetraisopropyl)dicyclohexylmethane, diamino(diisopropyl)dicyclohexylmethane, diisopropyltoluenediamine, alkylisopropyltoluenediamine, diaminodiisopropyldiphenylmethane, diaminodiisopropyldiphenyl oxide, diaminodiphenylpropane, etc.

In this connection, the term "diamines" is also intended to encompass compounds that contain the structural element $>N-N<$, i.e., derivatives of hydrazine.

Suitable diisocyanates are, for example, toluylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, diisocyanatodiphenylmethane, trimethylhexamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate and the dimers of these isocyanates that are synthesized by means of uretdione [sic] groups and also monomeric, oligomeric and/or polymeric diisocyanates that are obtained from the reaction, with diisocyanates, of compounds that are bifunctional with isocyanate groups, e.g., diamines or diols.

In these cases, the readily abstractable hydrogen atoms can also be contained in the bifunctional compounds; for example, if the reaction product from

4,4'-methylene-bis-(2,6-diisopropylaniline) with one equivalent excess of diisocyanatodiphenylmethane is suitable for the synthesis of the precursor (a) according to the invention, whereby this is the prior art, then the length of the molecular chain between the monomeric and polymeric substances is to be determined by the magnitude of the excess of diisocyanate.

The listed starting substances are known or can be prepared according to processes that are known as such.

The readily abstractable hydrogen atoms are present according to the invention in the structural units Q and/or R³, i.e., in the main polymer chain of general formula (I).

In addition, it is possible, if required, to introduce additional structural units R² and/or R¹ that are also capable of the ready release of hydrogen atoms.

Precursors (a) are preferably synthesized that have a high temperature resistance after transformation into the final state (C).

The synthesis of the polymeric precursors (a) generally takes place in an expedient manner in suitable organic solvents that are, in particular, formamide, acetamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, butyrolactone, caprolactam, hexamethylphosphoric acid trisamide, etc.

The preparation of the precursors (a) according to the invention preferably takes place according to the pathway described under 2.

In this connection, aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides are reacted with diamino

compounds and/or diamino compounds with at least one amido group in ortho position or aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and/or diaminodicarboxylic acids are reacted with diisocyanates to give polyaddition products that contain hydroxyl groups.

In this connection, readily abstractable hydrogen atoms can be present after the reaction both in the tetracarboxylic acid anhydrides or the dihydroxydicarboxylic acids or the diaminodicarboxylic acids, i.e., in the structural unit Q of formula (I) and/or in the diamino compounds or in the diisocyanates, i.e., in the structural units R³ of formula (I) following the reaction.

If required, structural units R¹ and/or R² can also be introduced into these polyaddition products that contain carboxyl groups, whereby the structural units also possess readily abstractable hydrogen atoms and/or double bonds and are light-sensitive, in combination with certain carbonyl groups or photoinitiators or bis-azides.

The residues R¹ and/or R³ of the designated type can be introduced, for example, in such a way that such residues R¹ and/or R³ carry the amine or hydroxy groups and are linked by means of amide or ester groups according to known methods of organic chemistry with the carboxyl groups of the polyaddition compounds.

It is also possible to react residues R¹ and/or R³ of the type designated above that carry epoxide or isocyanate groups with polyaddition products that contain carboxyl groups and that

possess readily abstractable hydrogen atoms in the main polymer chain and that are light sensitive in the presence, according to the invention, of carbonyl compounds and, as a result of this, to generate additional preproducts (a) according to the invention.

The most important intended use of the products according to the invention is photoresists whereby, following exposure under a mask, structuring takes place with suitable solvents and the structured layers are then transformed into the final functional layer (C) by means of the use of elevated temperatures.

However, uses other than as insulating and protective layers in electronic technology, electronics and microelectronics are also possible, whereby the substances according to the invention are used in stages (B) and (C).

The compositions that are reactive with respect to radiation according to the invention can also be advantageously used for the coating of optical fibers.

The invention will be elucidated in more detail with embodiments.

The parts and percentages that are designated in the examples are parts and percentages by weight, unless otherwise indicated.

Comparative example 1

Preparation of a polyaddition product that contains carboxyl groups:

109 parts of pyromellitic anhydride (0.5 mol) and
486 parts of N-methylpyrrolidone

are dissolved at 60°C, with stirring, in a reaction flask under the purest grade nitrogen, whereby the reaction flask undergoes pressure equalization by means of a U-tube that has been filled with a drying agent.

A solution of

100 parts of diaminodiphenyl oxide (0.5 mol) in
350 parts of N-methylpyrrolidone

is added over a period of one hour by means of a dropping funnel; as a result, the temperature increases to 66°C. Stirring takes place for one hour at 75°C and then the mixture is cooled; a viscous resin solution results.

Characterization:

SZ[acid number]:	53.2;
Viscosity:	5750 mPas at $D = 100 \text{ sec}^{-1}$
IR spectrum:	typical combination of amide bands at 1720, 1663, 1543, 1500 and 1240 cm^{-1} .

This resin solution is tested with and without an addition of 2% benzophenone (see table).

Example 1

109 parts of pyromellitic anhydride (0.5 mol) and
486 parts of N-methylpyrrolidone

are dissolved at 60°C, with stirring, in a reaction flask under the purest grade nitrogen, whereby the reaction flask undergoes pressure equalization by means of a U-tube that has been filled with a drying agent.

A solution of

147 parts of diaminodiisopropyl(bis-cyclohexyl)methane (0.5 mol)
in
350 parts of N-methylpyrrolidone

is added over a period of one hour by means of a dropping funnel; as a result, the temperature increases to 66°C. Stirring takes place for one hour at 75°C and then the mixture is cooled; a viscous resin solution results.

Characterization:

SZ: 49.1;
Viscosity: 1014 mPas at $D = 100 \text{ sec}^{-1}$
IR spectrum: typical combination of amide bands at 1720, 1663, 1543, 1500 and 1240 cm^{-1} .

This resin solution is tested with and without an addition of 2% benzophenone (see table).

Intermediate product for Example 2:

(Isocyanate with residues R¹)

174 parts of 2,4-toluylene diisocyanate (1 mol = 2 equivalents)

are mixed with a solution of

72 parts of tetrahydrofurfuryl alcohol (1 mol = 1 equivalent)

0.1 parts of dibutyltin dilaurate

0.1 parts of benzoyl chloride in 127 parts of n-butyl acetate

drop by drop over a period of two hours. As a result, the temperature increases from 23°C to 39°C. Subsequent stirring is carried out for a further period of two hours at 35°C. A low viscosity liquid with a NCO content of 10.8% results.

Example 2

200 parts of the polymer solution according to Example 1 and

0.3 parts of dimethylaminopyridine

are dissolved, with stirring, in a glass flask with a bubble counter placed thereon and are mixed rapidly with

76 parts of the isocyanate with residues R¹.

The evolution of gas sets in and slackens after approximately two hours. Stirring then takes place for a further two hours at 60°C, whereby the development of gas initially becomes more intense and then ceases.

Characterization:

SZ: 21;
Viscosity: 938 Mpas at $D = 100 \text{ sec}^{-1}$
IR spectrum: no isocyanate bands.

This solution is tested with and without an addition of 2% benzophenone (see table).

Example 3

192 parts of trimellitic anhydride and
200 parts of N-methylpyrrolidone

are dissolved in a stirred flask with a reflux condenser and bubble counter. By means of a dropping funnel,

111 parts of isophorone diisocyanate

are added drop by drop within a period of two hours. The temperature increases to 36°C and the development of gas sets in. At the end of the inflow, the mixture is stirred for two hours more at 70°C until the evolution of gas has stopped. Then

100 parts of diaminediphenyl oxide, dissolved in
203 parts of N-methylpyrrolidone,

are added over a period of one hour. A brown, low viscosity polymer solution results.

This polymer solution is tested with and without an addition of 2% benzophenone (see table).

Example 4

206 parts of the polyaddition product according to Example 1

are mixed within a period of 15 min in a stirred flask with a solution of

18.6 parts of tetrahydrofurfurylamine in
43.3 parts of N-methylpyrrolidone.

As a result, the temperature increases to 34°C. Within a period of 30 min, a solution of

39.6 parts of dicyclohexylcarbodiimide in
92.4 parts of N-methylpyrrolidone

is added. As a result, the temperature increases to 38°C and a precipitate is formed. Stirring is continued for a further period of one hour at 60°C; cooling then takes place and the

precipitate is filtered off. A brownish resin solution results with a viscosity of 870 mPas at $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

This resin solution is tested with and without an addition of 2% benzophenone (see table).

Examination of the products according to the examples and the comparative example

Resin solutions according to the comparative example and Examples 1 to 4 are doctor bladed onto glass plates as such and with 2% benzophenone based on the resin content and are dried in a vacuum for 3 h at 50°C. Tack-free light brownish films of 25 to 30 μm are obtained. One-half of these are covered with aluminum foil; they are exposed under a high pressure mercury lamp for 15 min and are then examined in terms of the differences in solubility between the irradiated and covered locations using a mixture comprising 1:1 ethanol/N-methylpyrrolidone.

The test results are shown in the following table

① Harz	② Benzophenon	③ Löslichkeit unbelichtet	④ belichtet
⑤ Vergleichsbeispiel	-	löslich	löslich
Beispiel 1	+	löslich	löslich
⑧ Beispiel 2	-	löslich	löslich
Beispiel 3	+	löslich	unlöslich ⑦
Beispiel 4	-	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich ⑦
	-	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich ⑦
	-	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich ⑦

Key: 1 Resin
 2 Benzophenone
 3 Solubility, unexposed
 4 Exposed
 5 Soluble
 6 Insoluble
 7 Comparative example
 8 Example

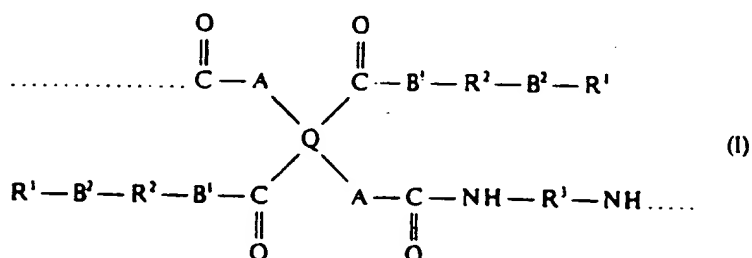
Soluble means: can be removed using light rubbing with a cotton wool pad that is soaked with the solvent;

insoluble means: cannot be removed, or can be removed only after extended strong rubbing, in the form of a crumbly crosslinked resin, with a cotton wool pad that is soaked with the solvent.

Claims

1. Radiation-sensitive mixture that is suitable for the preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones or polyquinazolones, whereby the mixture experiences solubility differentiation on irradiation with actinic light, characterized in that the radiation-sensitive mixture consists of

(a) one or more precursors that have structural elements of general formula (I)



in which

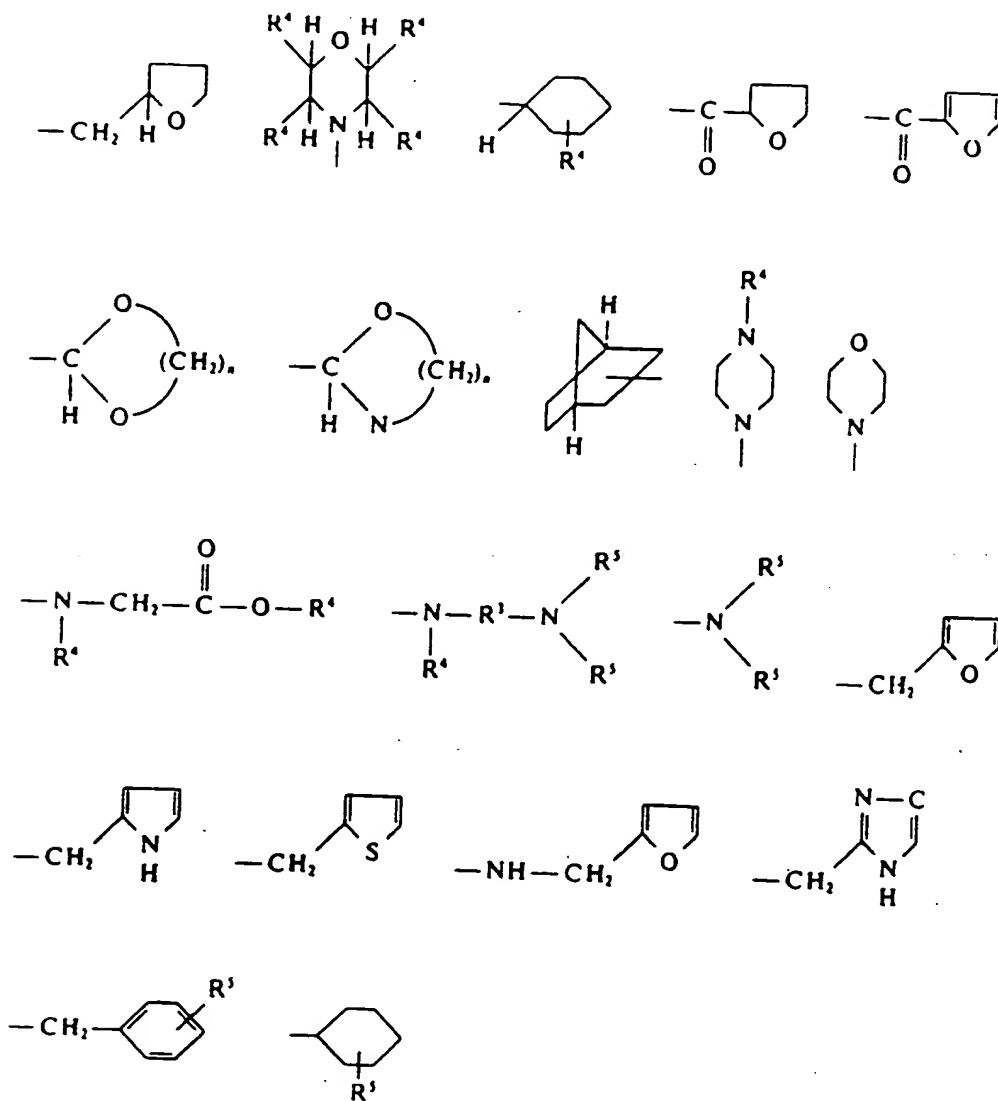
A = -O-, -NH- or a single bond;

Q = an optionally halogen-substituted aromatic or a heterocyclic tetravalent residue or a residue, that contains two bivalent aromatic residues that are linked to one another by means of a bridge group, whereby two of the valencies are, in each case, arranged in the vicinal position relative to one another in the aforementioned residue;

B¹ = -O- or -NR⁴-;

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- or a single bond;

$R^1 = H$, alkyl, aryl, an ethylenic unsaturated residue or a residue that readily releases hydrogen and that is selected from the group comprising isoalkyls, aminoisoalkyls, cycloisoalkyls, cycloisoalkyls with one or more heteroatoms, isoalkylaryls or groups of the following general formulas



in which

$n = 2$ or 3 and

R^2 = a bivalent aliphatic or aromatic residue or a single bond;

R^3 = a bivalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic residue that is optionally halogen-substituted;

R^4 = H, a straight or branched alkyl chain that can be halogen-substituted and

R^5 = alkyl, aryl, halogen-substituted alkyl or halogen substituted aryl or differently substituted aryl,

with the stipulation that at least one of the residues Q and R^3 possesses a readily abstractable hydrogen atom;

(b) carbonyl compounds, that contain one or more aromatic residues, that are capable of hydrogen abstraction in the excited state, that is produced by UV radiation, together optionally with
(c) one or more substances from the group comprising a photoinitiator, a photosensitizer, a (leuco) dye and an aliphatic ketone.

2. Radiation-sensitive mixture according to Claim 1, characterized in that, as the carbonyl compound (b) that contains aromatic residues, use is made of at least one aromatic ketone from the group comprising benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzylideneacetophenone, benzoin, benzoin ether, benzanilide, acetophenone, propiophenone, naphthoquinone, anthraquinone, anthrone, 2-, 3-, and 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid,

3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid and its anhydride, 3,3',4,4'-tetra-(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 2-, 3-, and 4-phenylbenzophenone, 2-, 3-, and 4-alkylbenzophenones with 1 to 10 carbon atoms in an alkyl residue, halogenated (monoalkyl)benzophenone and 4-(trifluoromethyl)benzophenone.

3. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1 or 2, characterized in that, as the carbonyl compounds (b), use is made of heterocericum dianthrone and its endo-peroxide or 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone, 4,4'-tetramethylaminobenzophenone and the salts of these amines as well as, if required, aliphatic ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone, isoamyl ketone and copolymers of carbon monoxide with ethylene either alone or in combination with the carbonyl compounds designated in Claim 2.

4. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-3, characterized in that the carbonyl compound (b) is used in a quantity of 0.001 to 200 wt% based on the precursor (a).

5. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-4, characterized in that the carbonyl compounds (b) are used in the solid, dissolved, dispersed or molten, monomeric and/or polymeric form.

6. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-5, characterized in that, in order to improve the light-sensitivity and/or to adapt the absorption to a source of UV radiation, noncarbonyl photoinitiators and/or certain dyes are added in addition.

7. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-6, characterized in that the precursors (a) are used in monomeric, oligomeric or polymeric form or in mixtures of various polymerization intermediates.

8. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-7, characterized in that the precursors (a) are precursors for polyimides, polyoxindoloquinazolinediones, polyoxazinediones or polyquinazolinediones.

9. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-8, characterized in that, as the precursors (a), use is made of those that have been obtained by linking polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds to the carboxyl groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

10. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-8, characterized in that, as the precursors (a), use is made of those that have been obtained by linking polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates to the carboxyl groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

11. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-8, characterized in that, as the precursors (a), use is made of those that have been obtained by linking polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and

diisocyanates, to the carboxyl groups with residues R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

12. Process for the preparation of radiation-sensitive mixtures according to one of the preceding claims, characterized in that, in order to introduce the residues R^1 into the precursors (a), polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates and/or polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates and/or polyaddition products that contain carboxyl groups that are derived from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds are reacted with monoadducts of diisocyanates with compounds of structure R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-B^2-NH_2$ and/or R^1-COOH .

13. Process according to Claim 12, characterized in that the residues R^1 are introduced into polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates and/or the polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates and/or the polyaddition products that contain carboxyl groups and that are derived from aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds in a quantity such that the ratio of the residues R^1 to the carboxyl groups of the polyaddition products, that contain carboxyl groups, amounts to 1:1 to 0.05 to 1.

14. Process according to one of Claims 12 or 13, characterized in that, as the tetracarboxylic acid anhydride, use is made of pyromellitic anhydride and/or benzophenonetetracarboxylic acid anhydride.

15. Process according to one of Claims 12 or 13, characterized in that, as the dihydroxydicarboxylic acid, use is made of 4,4'-dihydroxydiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid.

16. Process according to one of Claims 12 or 13, characterized in that, as the diaminodicarboxylic acid, use is made of 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid.

17. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-11, characterized in that the precursors (a) are not exclusively capable of being crosslinked by means of the residues R^1 but that they contain additional radiation-sensitive residues, especially residues with ethylenic double bonds and/or other residues that crosslink with bis-azides.

18. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-8, characterized in that residue Q of general formula (I) is derived from 2,3,9,10-perylenetetracarboxylic acid, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid, 2,6-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, 2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, phenanthrene-1,8,9,10-tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid, 2,2',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid, 4,4'-isopropylidenedipthalic acid, 3,3'-propylidenedipthalic acid, 4,4'-oxydipthalic acid, 4,4'-sulfonyldipthalic acid, 3,3'-oxydipthalic acid, dicarboxy dihydroxydiphenylmethane isomers, diaminodicarboxy diphenylmethane isomers,

dicarboxy dihydroxydiphenyl oxide isomers,
diaminodicarboxy diphenyl oxide isomers,
dicarboxy dihydroxydiphenyl sulfone isomers,
diaminodicarboxy diphenyl sulfoxide isomers,
4,4'-methylenediphthalic acid, 4,4'-thiodiphthalic acid,
4,4'-acetylidenediphthalic acid,
2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid,
1,2,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
1,2,3,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid, 1,2,4,5-naphthalene
tetracarboxylic acid, 1,2,3,5-naphthalene tetracarboxylic acid,
benzene-1,2,3,4-tetracarboxylic acid,
thiophene-2,3,4,5-tetracarboxylic acid,
1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindane-5,6-dicarboxylic
acid, 1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindane-6,7-
dicarboxylic acid, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid,
tetrahydrofuran tetracarboxylic acid,
9-bromo-10-mercaptoanthracenetetracarboxylic acid,
9,10-dimercaptoanthracenedicarboxylic acid,
benzophenonetetracarboxylic acid and substitution products of
these polycarboxylic acids, especially their halogen and/or alkyl
substitution products.

19. Radiation-sensitive mixture according to one of
Claims 1-11 or 17-18, characterized in that the precursors (a)
have been functionalized not only with one type of residue R¹ but
with a combination of different residues R¹.

20. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-11 or 17-19, characterized in that the residues R^3 are derived from diaminodicyclohexylmethane, diamino(dimethyl)dicyclohexylmethane, diamino(dimethyldiisopropyl)dicyclohexylmethane, diamino(tetraisopropyl)dicyclohexylmethane, diamino(diisopropyl)dicyclohexylmethane, diisopropyltoluylenediamine, alkylisopropyltoluylenediamine, diaminodiisopropyldiphenylmethane, diaminodiisopropyldiphenyl oxide and/or diaminodiphenylpropane that are linked to the main chain of the precursor (a) by their amino groups.

21. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-11 or 17-19, characterized in that the residues R^3 are derived from toluylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, diisocyanatodiphenyl-methane, trimethylhexamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, the dimers of these isocyanates that are built up by means of uretdione groups or monomeric, oligomeric and/or polymeric diisocyanates that are obtained from the reaction with diisocyanates of bifunctional compounds that are reactive with isocyanate groups, such as diamines or diols and are linked in the main chain of the precursor (a).

22. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-11 or 17-21, characterized in that, in addition, residues R^2 and R^1 are contained therein that are also capable of the easy abstraction of hydrogen atoms.

23. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1-11 or 17-22, characterized in that the radiation-reactive compositions used are mixed with other radiation-sensitive and/or nonradiation-sensitive substances.

24. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1-11 or 17-23 for the production of protective and insulating layers for use in the synthesis of printed circuits and integrated circuits, whereby they are subjected to crosslinking by radiation and/or thermal aftertreatment.

25. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1-11 or 17-24 for the production of protective and insulating layers for use in the construction of printed circuits and integrated circuits, whereby they are exposed under a mask and, as a result, are partially crosslinked by radiation, after which they are structured using suitable solvents and then subjected, if required, to thermal aftertreatment.

26. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1-11 or 17-23 for lacquers, coating agents, as embedding materials or as a protective coating for optical fibers.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3833438 A1

⑲ Aktenzeichen: P 38 33 438.0
⑳ Anmeldetag: 1. 10. 88
㉑ Offenlegungstag: 5. 4. 90

⑤1 Int. Cl. 5-
C 08 G 73/06
C 08 L 79/04
C 08 K 5/07
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
C 09 D 179/04
G 03 F 7/028
H 01 L 21/312
H 05 K 3/06
G 02 B 6/44

DE 3833438 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Blum, Rainer, 6700 Ludwigshafen, DE; Rehmer,
Gerd, Dr., 6712 Bobenheim-Roxheim, DE; Schupp,
Hans, Dr., 6520 Worms, DE

⑤4 Strahlungsempfindliche Gemische und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft zur Herstellung von Polyimiden, Polyisindolochinazolidinonen, Polyoaxazindinonen, Polychinazolidinonen oder Polychinazolonen geeignete strahlungsreaktive Gemische aus bestimmten Vorstufen und aromatische Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, die durch Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfahren. Sie eignen sich zur Herstellung isolierender Schichten und gedruckter Schaltungen.

DE 3833438 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Gemische, die oligomere und/oder polymere, in Gegenwart geeigneter Initiatoren durch Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, in ihrer Löslichkeit veränderliche Vorstufen von Polyimiden, Polyisindolochinazolidinonen, Polyoxyzindinonen, Polychinazolidinonen, Polychinazolonen und verwandten Polyheterocyclen enthalten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Es ist bekannt, strukturierte Schichten, insbesondere für den Aufbau elektronischer Schaltungen, dadurch zu erzeugen, daß zunächst lösliche, strahlungsempfindliche, bevorzugt UV-empfindliche Vorstufen (A) aus Lösung auf das Substrat aufgetragen und unter milden Bedingungen getrocknet werden. Unter einer Maske wird dann mit Strahlen einer geeigneten Wellenlänge eine entsprechend der Maske strukturierte vernetzte Zwischenstufe (B) gebildet. Mit geeigneten Lösemitteln werden die nicht bestrahlten, d. h. unbelichteten Stellen, die noch die Vorstufe (A) enthalten, ausgewaschen. Die aus den stehengebliebenen Stellen gebildete Struktur wird schließlich unter Anwendung hoher Temperaturen in die Endfunktionsstruktur der Stufe (C) überführt.

Für die Herstellung von Strukturen die, z. B. bei der Herstellung oder dem Gebrauch von Schaltkreisen der Mikroelektronik, hohen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, werden als Stoffe der Funktionsstufe (C) bevorzugt die oben erwähnten heterocyclischen bzw. aromatisch-heterocyclischen Polymeren verwendet.

Die löslichen Vorstufen (A) für solche Polymeren (C) sind im allgemeinen von polyamidischer Grundstruktur und zwar so, daß in Nachbarschaft zur Amidgruppe eine andere Gruppe steht, in der Regel eine Carboxyl-, Ester- oder Ethergruppe, die bei der Überführung in die Stufe (C) unter Anwendung höherer Temperaturen mit der Amidgruppe eine Kondensationsreaktion eingeht.

Es sind zwei Wege bekannt, polyamidische Grundstrukturen der Stufe (A) strahlenvernetzbar zu machen.

1. Die direkte Vernetzung an der Polymergrundkette, wobei vom Benzophenon oder dem Benzophenon strukturähnlichen Carbonylverbindungen ausgegangen wird, die an der Carbonylgruppe, in Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, mit UV-Licht vernetzen. Solche Systeme sind z. B. in EP-A-01 34 752, EP-A-01 81 837, EP-A-01 62 017 und US-A-45 68 601 beschrieben.

Nachteilig ist, daß nur wenige Benzophenonabkömmlinge für den Aufbau von geeigneten polymeren Vorstufen bekannt und noch weniger technisch verfügbar sind, daß also die Einstellung bestimmter Eigenschaften der Stufe (C), über Variationen des polymeren Aufbau nicht in ausreichendem Maß gegeben ist.

2. Die Vernetzung über Seitenketten mit olefinisch ungesättigten Gruppen und die Herstellung hierfür geeigneter Vorstufen, wie sie z. B. in DE-A-24 37 397, DE-A-24 37 348, DE-A-24 37 413, DE-A-24 37 369, DE-A-29 19 840, DE-A-29-19-841, DE-A-29 33 826 und DE-A-23 08 830 beschrieben wird.

Vorstufen der genannten Art, die in organischen Lösungsmittel löslich sind, sind beispielsweise in der DE-PS 23 08 830 beschrieben. Diese polymeren Vorstufen sind Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte polyfunktioneller carbocyclischer oder heterocyclischer strahlungsempfindliche Reste tragender Verbindungen mit Diaminen, Diisocyanaten, Bis-säurechloriden oder Dicarbonsäuren. Die strahlungsempfindliche Reste tragenden Verbindungen enthalten zwei für Additions- oder Kondensationsreaktionen geeignete Carboxyl-, Carbonsäurechlorid-, Amino-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen und teilweise in ortho- oder para-Stellung dazu esterartig an Carboxylgruppen gebundene ethylenisch ungesättigten Gruppen. Die mit diesen Verbindungen umzusetzenden Diamine, Diisocyanate, Bis-säurechloride und Dicarbonsäuren weisen mindestens ein cyclisches Strukturelement auf.

Strahlungsreaktive Polyimid-Vorstufen werden dabei insbesondere in der Weise hergestellt, daß ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol, an Tetracarbonsäuredianhydride, wie Pyromellithsäuredianhydrid, addiert, die freien Carbonsäuregruppen der dabei gebildeten Diester in Säurechloridgruppen übergeführt und die entstandenen Diester-bis-säurechloride einer Polykondensationsreaktion mit einem — meist aromatischen — Diamin, wie Diaminodiphenyläther, unterworfen werden. Bei der Verwendung von Diaminoverbindungen, die ortho-ständige Amidgruppen aufweisen, entstehen in entsprechender Weise Polyisindolochinazolidinone.

Polyoxazindion-Vorstufen entstehen durch Polyaddition von Diisocyanaten, wie Diphenylmethandiisocyanat, an phenolische Hydroxylgruppen olefinisch ungesättigter Diester, wie Methylendisalicylsäureester, und — in entsprechender Weise — Polychinazolidinone durch Polyaddition von Diisocyanaten an Aminogruppen olefinisch ungesättigter Diester.

Die bekannten Herstellungsverfahren erfordern im allgemeinen mehrere Reaktionsschritte und auch tiefe Temperaturen. Darüber hinaus ist bei der Verwendung von Säurechloriden eine intensive Reinigung der Reaktionsprodukte erforderlich, d. h. die Synthese von ungesättigten Diestern der genannten Art ist schwierig durchzuführen.

In DE-A-29 33 826 wird ein Weg aufgezeigt, durch Addition von ungesättigten Epoxiden an carboxylgruppentragende Vorstufen, eine Teil dieser Schwierigkeiten zu umgehen. Nachteilig ist dabei, daß Carboxylgruppen nur bei höherer Temperatur und mit Katalysatoren in befriedigender Geschwindigkeit mit Epoxidgruppen reagieren. Dies führt dazu, daß häufig unlösliche, z. B. durch Teilimidisierung, oder anvernetzte Produkte entstehen.

Nachteile dieses Prinzips sind also die Schwierigkeiten beim Aufbau der Stufen (A), die sich aus dem ungesättigten Charakter der Ausgangs- und der Endstoffe ergeben.

Es dürfen z. B. nur relativ niedrige Temperaturen angewandt werden, was lange Reaktionszeiten und schlechte Umsätze ergibt. Weiter müssen trotzdem z. T. Polymerisationsinhibitoren bei der Herstellung zugegeben und später in aufwendigen Reinigungsschritten wieder entfernt werden, um bei der Verwendung eine hohe Lichtempfindlichkeit zu erreichen.

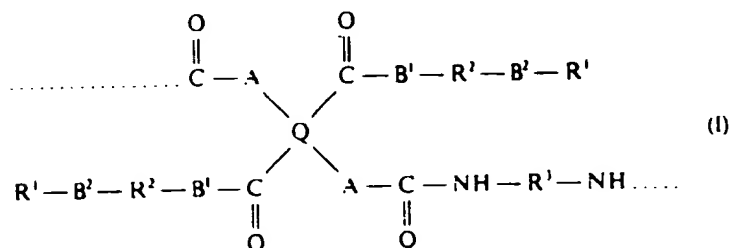
Ein anderer Nachteil ergibt sich bei der Aufbewahrung und Verarbeitung der ungesättigten Stufen (A), die wegen der Gefahren der Oxidation und Polymerisation, unter Inertgas und Kühlung erfolgen müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, solche oligomere und/oder polymere Vorstufen von Polyimiden, Polyisindolochinazolidinonen, Polyoxazindionen, Polychinazolidinonen, Polychinazolonen und verwandten Polyheterocyclen bereitzustellen, die in organischen Lösemitteln löslich, strahlungsreaktiv, in einfacher Weise herstellbar und ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, wie Inertgas und Kühlung, aufbewahrbar und verarbeitbar sind.

Diese Aufgabe läßt sich überraschenderweise erfindungsgemäß durch Einführung leicht abstrahierbarer Wasserstoffe in die Polymerhauptkette der Vorstufen (a) sowie unter Mitverwendung bestimmter Carbonylverbindungen lösen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlungsempfindliche, zur Herstellung von Polyimiden, Polyisindolochinazolidinonen, Polyoxazindionen, Polychinazolidinonen oder Polychinazolonen geeignete Gemische, die bei Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die strahlungsempfindlichen Gemische bestehen aus

(a) einer oder mehreren Vorstufen, die Strukturelemente der allgemeinen Formel (I) aufweisen,



worin

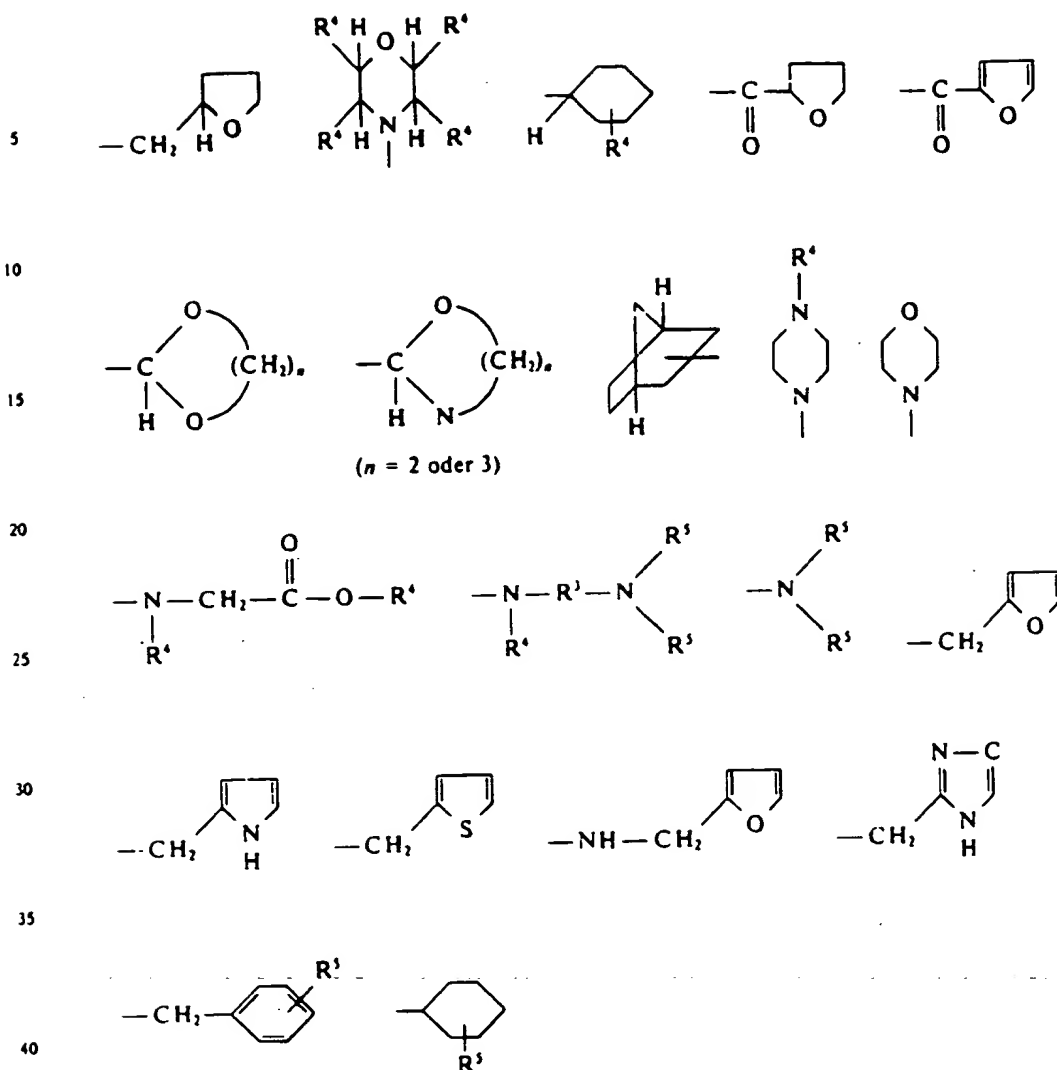
A = -O-, -NH- oder eine Einfachbindung,

Q = ein gegebenenfalls aromatischer oder heterocyclischer tetravalenter Rest, oder ein zwei über eine Brückengruppe miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, in dem jeweils zwei der Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind,

B¹ = -O- oder -NR⁴-,

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- oder eine Einfachbindung,

R¹ = H, Alkyl, Aryl, ein ethylenisch ungesättigter Rest oder ein leicht wasserstoffabgebender Rest aus der Gruppe Isoalkyle, Aminoalkyle, Cycloalkyle, Cycloalkyle mit einem oder mehreren Heteroatomen, Isoalkylaryle oder Gruppierungen folgender allgemeiner Formeln ausgewählt ist



worin

n = 2 oder 3 und

R² = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest oder eine Einfachbindung.

R³ = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls halogensubstituiert ist.

R⁴ = H, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, das halogensubstituiert sein kann, und

R⁵ = Alkyl, Aryl, halogensubstituiertes Alkyl oder halogen- oder anderweitig substituiertes Aryl,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Q und R³ ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom besitzt,

(b) einer oder mehreren aromatische Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten π -Stand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, sowie gegebenenfalls

(c) einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Photoinitiator, Photosensibilisator, (Leuko)Farbstoff und aliphatisches Keton.

Q ist also ein — gegebenenfalls halogener — zumindest partiell aromatischer und/oder heterocyclischer tetravalenter Rest, bei dem jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind. Weist der Rest Q mehrere aromatische und/oder heterocyclische Strukturelemente auf, so befinden sich die Valenzpaare jeweils an endständigen derartigen Strukturelementen.

Q und/oder R³ besitzen in der Molekülhauptkette mindestens ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom.

R¹ und/oder R² und/oder R³ und/oder Q können direkt am Molekül oder aber auch über Bindeglieder z. B. über Ester-, Ether-, Amid-, Amino- oder Urethangruppen gebunden, weitere leicht abstrahierbare Wasserstoffatome besitzen.

Als aromatische Reste enthaltende Carbonylverbindung (b) kommen insbesondere solche aus der Gruppe Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluoren, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenaceton, Dibenzylidenacetonphenon, Benzoin, Benzoinether, Benzanilid, Acetophenon, Propiophenon, Naphthochinon, An-

thrachinon, Anthron und die aus diesen Grundkörpern, z. B. durch Halogenierung oder Alkylierung, abgeleiteten Carbonylverbindungen in Frage.

Ebenso können als Carbonylverbindung (b) Benzophenon und Benzophenonderivate, allein oder im Gemisch mit 2-, 3- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert.-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest oder halogenierten (Monoalkyl)benzophenonen, wie 4-(Trifluormethyl)-benzophenon sowie Heterocerdianthron und dessen Endoperoxid, oder Ketone wie 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon, 4,4'-Tetramethylaminobenzophenon und die Salze dieser Amine sowie gegebenenfalls auch zusätzlich aliphatische Ketone wie Aceton, Methylisobutylketon, Isoamylketon und Copolymerisate von Kohlenmonoxid mit Ethylen allein oder in Kombination mit den obengenannten Carbonylverbindungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische enthalten die Carbonylverbindung (b) im allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 200, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Vorstufe (a).

In den erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemischen können die Carbonylverbindungen (b) in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener, monomerer und/oder polymerer Form eingesetzt werden; ferner können zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit bzw. zur Anpassung der Absorption an eine UV-Strahlenquelle zusätzliche nichtcarbonylische Photoinitiatoren und/oder bestimmte Farbstoffe zugegeben werden.

Zum Aufbau der Vorstufen (a), die in monomerer, oligomerer oder polymerer Form oder in Mischungen verschiedener Polymerisationsstufen eingesetzt werden können, können carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten können an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein, oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten können an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemischen, wobei zur Einführung der Reste R^1 in die Vorstufen (a), carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen mit Monoaddukten von Diisocyanaten mit Verbindungen der Struktur R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-(B^2)-NH_2$, R^1-COOH umgesetzt werden.

Bevorzugt ist, zur Herstellung der Vorstufen (a) in die carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen, die Reste R^1 in einer solchen Menge einzuführen, daß das Verhältnis der Reste R^1 zu den Carboxylgruppen der carboxylhaltigen Polyadditionsprodukte 1 : 1 bis 0,05 bis 1 beträgt.

Dabei werden vorzugsweise als Tetracarbonsäureanhydrid Pyromellithsäureanhydrid und/oder Benzophenontetracarbonsäureanhydrid, als Dihydroxydicarbonsäure 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure und als Diaminodicarbonsäure 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische können zusätzlich zu den darin enthaltenen, über Reste R^1 vernetzbaren Gruppierungen weitere strahlungsempfindliche Reste enthalten, insbesondere Reste mit ethylenischen Doppelbindungen und/oder andere Reste, die mit Bisaziden vernetzen.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische können auch mit anderen strahlungsempfindlichen Stoffen und/oder nicht strahlungsempfindlichen Stoffen gemischt, verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie einer Strahlenvernetzung und/oder thermischen Nachbehandlung unterzogen werden, oder wobei sie unter einer Maske belichtet und dadurch partiell strahlenvernetzt, danach mit geeigneten Lösemitteln strukturiert und dann gegebenenfalls einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische für Lacke, Überzugsmittel, als Einbettungsmaterialien oder als Schutzüberzug von Lichtleitfasern.

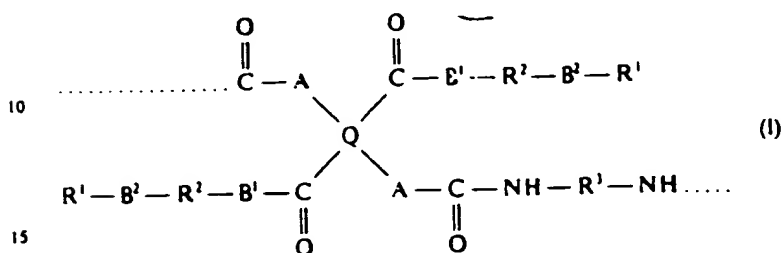
Die erfindungsgemäßen Vorstufen (a) sind in organischen, insbesondere polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Formamid, Acetanid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Butyrolakton, Caprolactam, Hexamethylphosphorsäuretrisamid oder deren Gemischen, löslich, einfach herstellbar und ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen aufzubewahren und zu verarbeiten, ohne an Strahlungsreaktivität zu verlieren.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische, d. h. die Mischung der Vorstufen (a) mit den oben genannten Carbonylverbindungen (b), die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, zeichnen sich besonders durch geringe Masseverluste bei der Ausbildung der Endfunktionsstrukturen (c) und dadurch bedingter guter Abbildung von Strukturen bei der Anwendung in der Mikroelektro-

nik aus.

Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäß einzusetzenden Vorstufen (a) und der strahlungsempfindlichen Gemische ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Die erfindungsgemäßen Vorstufen (a) enthalten oder bestehen vorzugsweise aus Gruppierungen der allgemeinen Formel (I)



worin

A = -O-, -NH- oder eine Einfachbindung.

Q = ein gegebenenfalls halogener, aromatischer und/oder heterocyclischer tetravalenter, d. h. tetrafunktionaler Rest, bei dem jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind, oder ein zwei über eine Brückengruppe Y (vgl. unten) miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, d. h. ein insgesamt tetravalenter Rest, bei dem jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind; weist der Rest Q mehrere aromatische und/oder heterocyclische Strukturelemente auf, so befinden sich die Valenzpaare jeweils an endständigen derartigen Strukturelementen mit mindestens einem leicht abstrahierbaren Wasserstoffatom, sofern dieses nicht in R³ enthalten ist, wie z. B. 4,4'-Isopropylidendiphthalsäure, Dicarboxydidroxydiphenylisopropyliden, Tetrahydrofurantricarbonsäure, Merkaptoantracenetetracarbonsäure, 9,10-Dimerkaptoantracendicarbonsäure oder Diisopropylidicarboxydiphenylmethan.

B¹ = -O- oder -NR⁴-

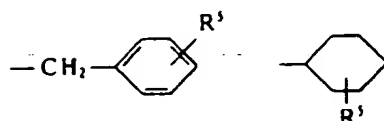
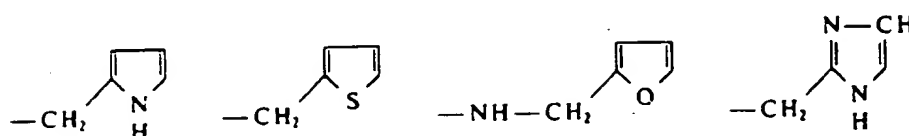
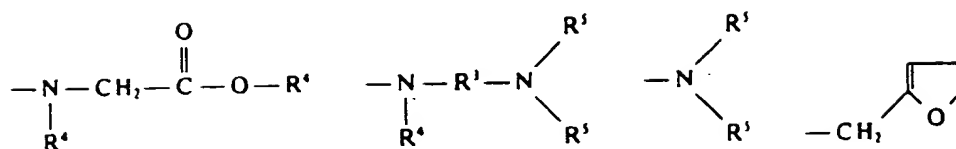
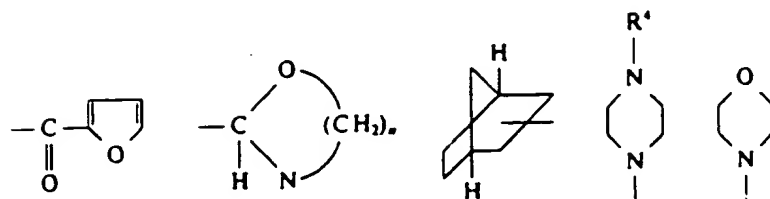
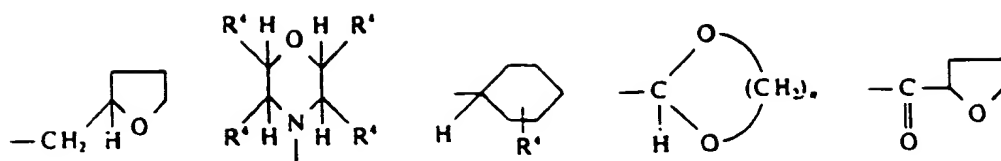
B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- oder eine Einfachbindung.

R² = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest oder eine Einfachbindung;
R² kann auch ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom enthalten;

R³ = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls auch halogensubstituiert sein kann, und sich vorzugsweise von Diaminen und Diisocyanaten ableitet, die im folgenden noch näher beschrieben sind, oder eine Einfachbindung.

R³ kann ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom enthalten; er muß letzteres enthalten, wenn Q kein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom enthält;

R¹ = H, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopropyl, Aryl, wie z. B. Cumyl, Benzyl, ein ethylenisch ungesättigter Rest, z. B. Allyl, Acryl, Methacryl oder ein leicht wasserstoffabgebender Rest aus der Gruppe: Isoalkyle, mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopropyl, Isobutyl oder Ethylhexyl, Aminoisoalkyle mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Diisopropylaminoethyl, Isopropylaminoalkyl, N-Isobutyl-isopropyl-aminoalkyl, Cycloisoalkyle mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methylcyclohexyl oder Isopropylcyclohexyl, ein oder mehrere Heteroatome enthaltende Cycloisoalkyle, wie z. B. Furfuryl-, Tetrahydrofurfuryl-, p-Methyl-Terpin-, Thymolreste, oder Gruppierungen folgender Formeln



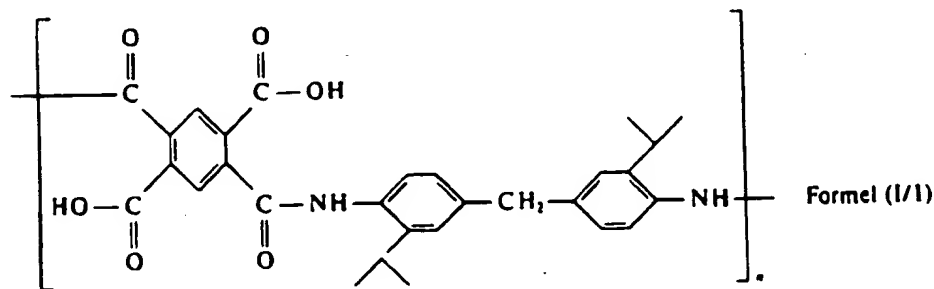
worin

$n = 2$ oder 3 und

$R^4 = H$, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, verzweigtes Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, durch Halogen, wie z. B. Cl, F, Br substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, wie z. B. $-C-(CF_3)$ oder Isopropyl,

$R^5 =$ Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopropyl, Isobutyl oder Isoamyl, Aryl, wie z. B. Isoamylphenyl, durch Halogen, wie z. B. F, Cl oder Br, substituiertes Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, durch Halogen, wie z. B. F, Cl, Br substituiertes Aryl.

Beispiele für Vorstufen (a) der allgemeinen Formel (I) sind:



Q: Pyromellitsäurerest,

R^1 : 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diisopropylanilin)rest mit abstrahierbaren Wasserstoffatomen

B^1 : $-O-$

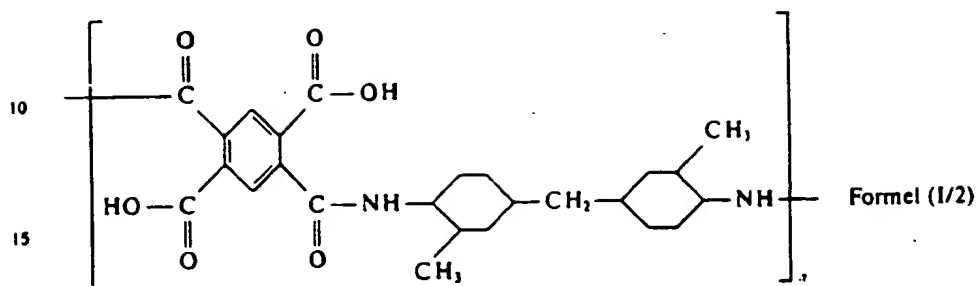
R²: Einfachbindung,

B²: Einfachbindung,

R¹: H,

A: Einfachbindung,

n: 2 bis ca. 200



Q: Pyromellitsäurerest,

20 R³: [4,4'-Diamino-(3,3'-dimethyl)-biscyclohexyl]-methanrest, der erfindungsgemäß leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt,

B¹: -O-,

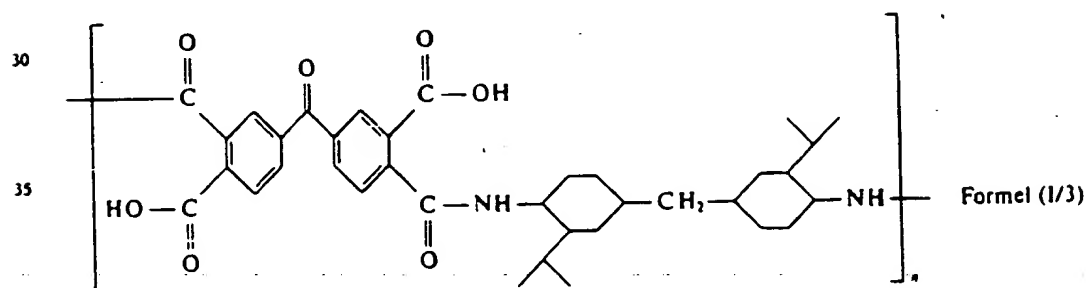
R²: Einfachbindung,

B²: Einfachbindung,

25 R¹: H,

A: Einfachbindung,

n: 2 bis ca. 200



40 Q: Benzophenontetracarbonsäurerest,

R³: [4,4'-Diamino-(3,3'-diisopropyl)-biscyclohexyl]-methanrest, der leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt,

B¹: -O-,

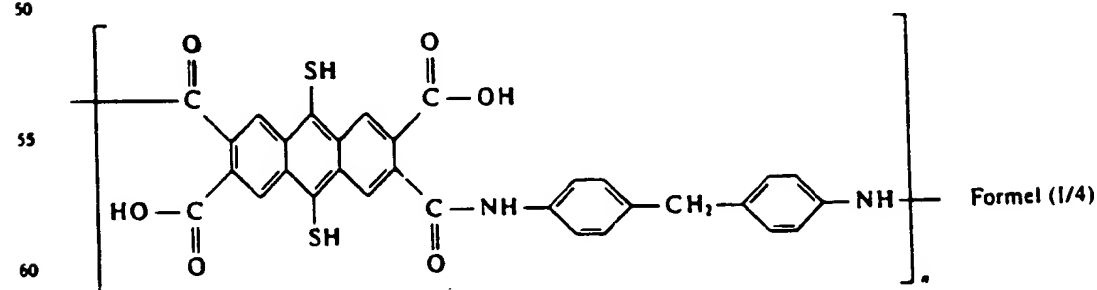
45 R²: Einfachbindung,

B²: Einfachbindung,

R¹: H,

A: Einfachbindung,

n: 2 bis ca. 200



Q: 9,10-Dimerkaptoanthracentetracarbonsäurerest, der leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt,

R³: Diaminodiphenylmethanrest,

65 B¹: -O-,

R²: Einfachbindung,

B²: Einfachbindung,

R¹: H,

A: Einfachbindung.
n: 2 bis ca. 200

Vorstufen (a) der Formeln (I/1) bis (I/4) führen bei Behandlung mit höheren Temperaturen, im allgemeinen > 150°C, zu Polyimiden als Stoffe der Stufe (C).

5

10

15

20

25

30

35

40

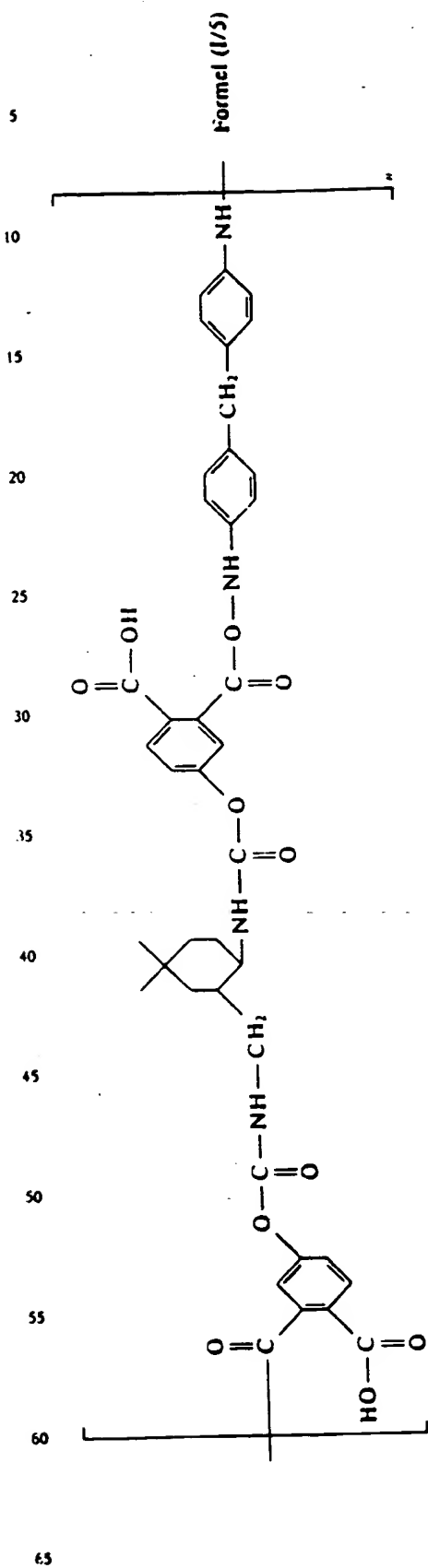
45

50

55

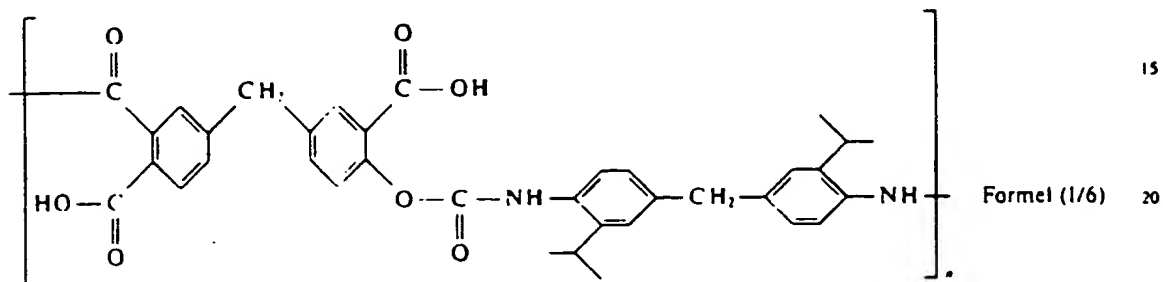
60

65



Q: Trimellitsäure/Isophorondiisocyanat-Umsetzungsprodukt, das leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt.
 R¹: Diisocyanatodiphenylmethanrest,
 B¹: Einfachbindung.
 R²: Einfachbindung.
 B²: Einfachbindung.
 R¹: H,
 A: Einfachbindung,
 n: 2 bis ca. 200

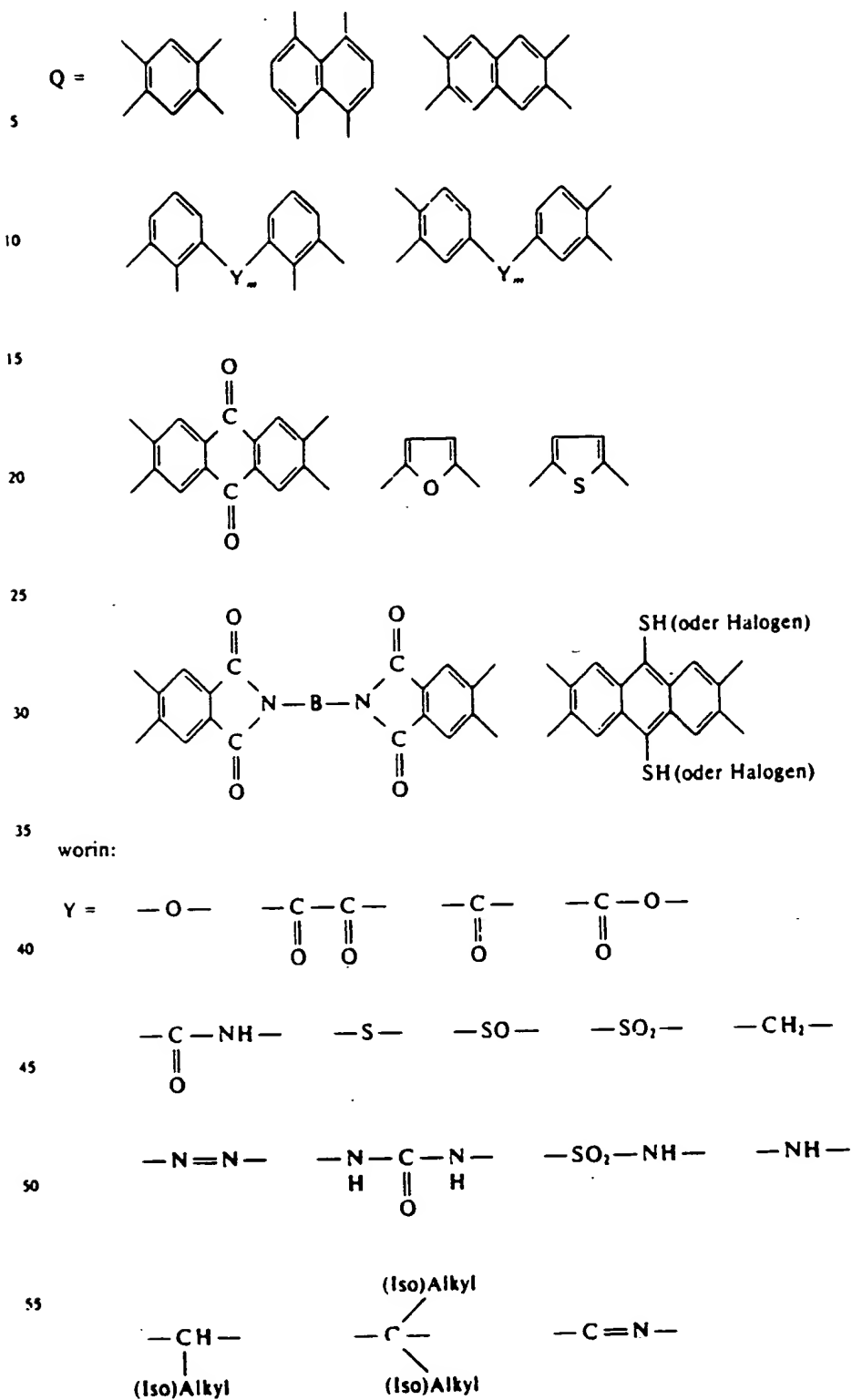
Vorstufen (a) der Formel (I/5) führen bei der Behandlung mit höheren Temperaturen, im allgemeinen $\geq 150^\circ\text{C}$ zu Polyimiden als Stoffe der Stufe (C).



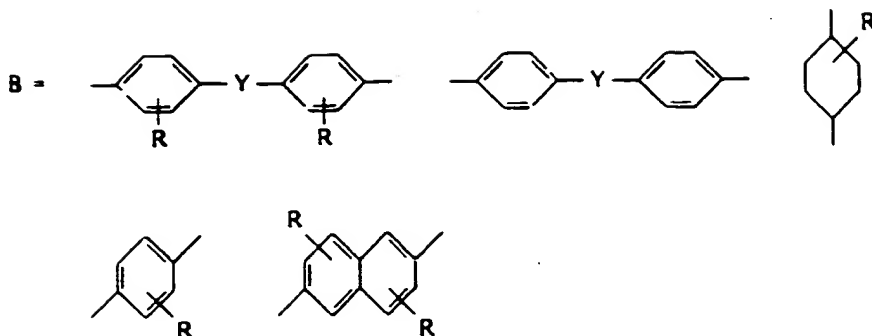
Q: 3,3'-Dicarboxyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethanrest,
 R¹: 4,4'-Diisocyanato-(3,3'-diisopropyl)-diphenylmethanrest, der erfindungsgemäß leicht abstrahierbare Wasserstoffatome trägt.
 B¹: Einfachbindung.
 R²: Einfachbindung.
 B²: Einfachbindung.
 R¹: H,
 A: —O—,
 n: 2 bis ca. 200

Vorstufen (a) der Formel (I/6) führen bei der Behandlung mit höheren Temperaturen in der Regel $\geq 150^\circ\text{C}$ Polybenzoxazindione als Stoffe der Stufe (C).

Für den tetravalenten Rest Q in der allgemeinen Formel (I) kommen beispielsweise folgende Reste in Frage, ohne die beanspruchten Strukturen auf solche mit diesen Strukturgliedern zu beschränken.



$m = 0$ oder 1;
 (Iso)Alkyl = n-Alkyl mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. Isoalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen.



R = Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Isoalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogen oder H sein können.

Vorstufen nach dem Stand der Technik werden dadurch erhalten, daß in diese Doppelbindungen, Gruppen die über Bisacide mit Strahlen vernetzbar sind oder Benzophenongruppen eingebaut und diese Produkte in Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren verwendet werden.

Grundsätzlich lassen sich zwei Wege zum Aufbau von Vorstufen (a) nach dem Stand der Technik benutzen:

1. Einführung der lichtempfindlichen Gruppe in die Monomerbausteine und danach Aufbau der höhermolekularen Vorstufen.

Ein typisches Beispiel für diesen Weg wird in der DE-24 37 397 angegeben, nämlich die Addition von Allylalkohol an Pyromellitsäureanhydrid, Umsetzung des entstandenen Halbesters mit Thionylchlorid zum Säurechlorid und aus diesem Aufbau der Polymeren mit Diaminen.

Weitere Schriften zum Stand der Technik, die Aufbauwege von ungesättigten monomeren Bausteinen ausgehend beschreiben sind z. B. DE-A-24 37 369, DE-A-24 37 413, DE-A-29 19 840, DE-A-29 19 841, DE-A-34 11 660, DE-A-34 11 697, DE-A-34 11 706, DE-A-34 11 714, US 45 51 522 und US 45 58 117.

2. Ein anderer Weg zur Einführung lichtempfindlicher ungesättigter Gruppen besteht darin, zunächst polymere bzw. oligomere Produkte ohne lichtempfindliche Gruppen aufzubauen und in diese dann lichtempfindliche Gruppen einzuführen.

Ein typisches Beispiel für diesen Weg wird z. B. in DE-A-29 33 826 beschrieben: Es werden Pyromellitsäureanhydrid und Diaminodiphenyloxid, in Dimethylacetamid als Lösemittel, zu einem Polyamid addiert das Carboxylgruppen enthält. An diesen Carboxylgruppen werden dann mit Glycidylmethacrylat Doppelbindungen eingeführt, wodurch die Vorprodukte gebildet werden, die in Gegenwart von Photoinitiatoren unter UV-Licht vernetzbar sind.

Weitere Schriften zum Stand der Technik, in welchen die nachträgliche Einführung von lichtempfindlichen Gruppen in polymere Vorprodukte beschrieben ist, sind z. B. DE-A-29 33 827 und DE-A-30 21 748.

Erfindungsgemäß werden polymere und/oder oligomere Vorstufen (a) für Polyimide, Polyisindolochinazolinononen, Polyoxazindionen, Polychinazolidione und verwandte Polyheterocyclen einer Strahlenvernetzung dadurch zugänglich gemacht, daß sie aus Bausteinen aufgebaut werden, die leicht zu abstrahierende Wasserstoffatome besitzen und diese kann in Kombination mit Carbonylverbindungen (b), das sind Carbonylverbindungen, die im durch Licht, bevorzugt UV-Licht, angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, zu verwenden sind.

Vorstufen (a) im Sinne der Erfindung tragen direkt an der Polymerhauptkette Strukturglieder, die leicht zu abstrahierende Wasserstoffatome besitzen, z. B. Isoalkylreste, wie Isopropyl-, Isobutyl-, Ethylhexyl-, Methylcyclohexylreste, weiter Amino-isoalkylreste, wie Diisopropylaminomethyl-, Isopropylaminoalkyl-, N-Isobutyl-isopropyl-aminoalkylreste, Furfuryl-, Tetrahydrofurfuryl-, Benzyl-, Cumyl-, p-Menthyl-, Terpin- und Thymolylreste.

Diese Reste können auch weiter substituiert, insbesondere alkyliert und/oder halogeniert sein.

Carbonylverbindungen sind bevorzugt aromatische Ketone, wie Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluoren, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenacetone, Dibenzylidenacetone, Benzoin, Benzoinether, Naphthachinon, Anthrachinon, Anthron und die aus diesen Grundkörpern, z. B. durch Halogenierung der Alkylierung, abgeleiteten Carbonylverbindungen sowie aromatisch/aliphatisch Ketone wie Acetophenon und Propiophenon.

Besonders bevorzugt sind Benzophenon und Benzophenonderivate, allein oder im Gemisch, wie z. B. 2-, 3- oder 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert.-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3-, 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3-, 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, halogenierte (Monoalkyl)benzophenone, wie 4-(Trifluormethyl)benzophenon. Geeignet sind auch Heterocerdianthron und dessen Endoperoxid. Weiter geeignet sind Ketone wie 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon sowie 4,4'-Tetramethylaminobenzophenon und die Salze dieser Amine. Weiter lassen sich auch aliphatische Ketone wie Aceton, Methylisobutylketon, Isoamylketon und Copolymerisate von Kohlenmonoxid mit Ethylen verwenden.

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische der Carbonylverbindungen einsetzen.

Die Carbonylverbindung wird dabei in Mengen von 0,001 bis 90%, bevorzugt 0,1 bis 10%, bezogen auf die

Vorstufe (a), angewandt. Die Carbonylverbindungen können in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener, monomerer und/oder polymerer Form angewandt werden.

Die vorteilhaft einzusetzende Art und Menge der Carbonylverbindung (b) wird u. a. bestimmt von der gewünschten Auftragsdicke, dem Polymerisationsgrad der Vorstufe (a), dem chemischen Aufbau der Vorstufe (a) und dem Spektrum der verwendeten UV-Strahlenquelle.

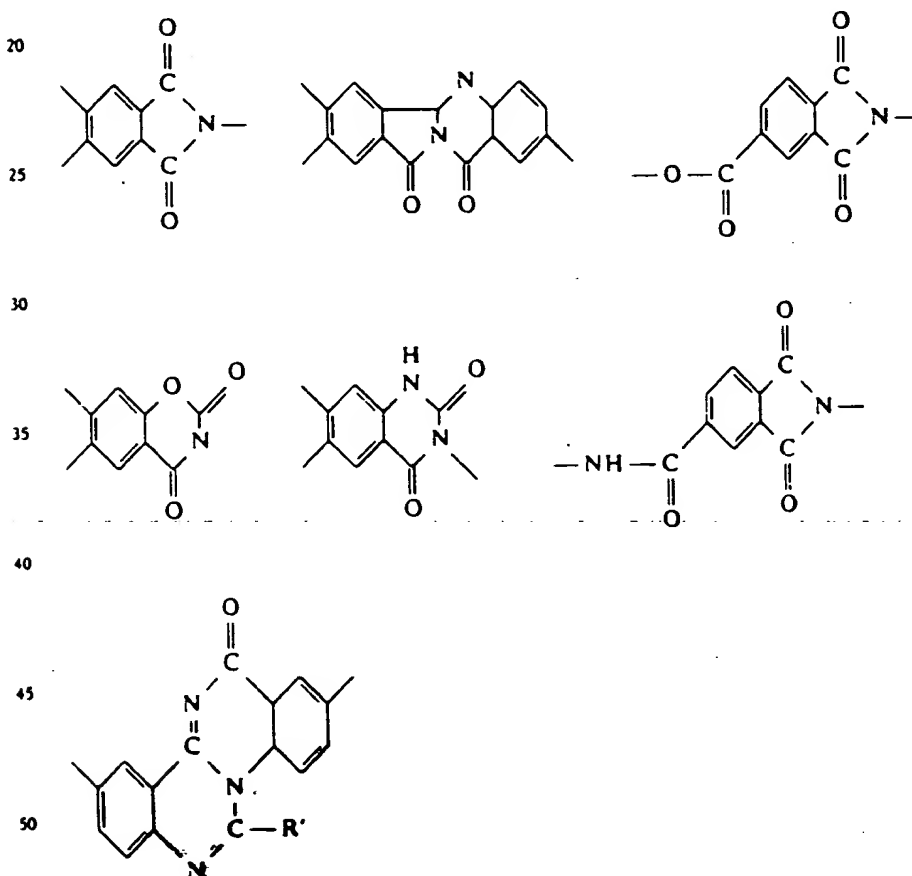
Weiter ist es möglich z. B. zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit und/oder zur Anpassung der Absorption an eine UV-Strahlenquelle zusätzlich nichtcarbonylische Photoinitiatoren, Sensibilisatoren und/oder bestimmte Farbstoffe zuzugeben.

Die Auswahl geeigneter weiterer Stabilisatoren, Photoinitiatoren und/oder Farbstoffe erfolgt nach dem Stand der Technik und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als gegebenenfalls weiterhin einzusetzende übliche Hilfs- und Zusatzstoffe kommen insbesondere oberflächenaktive Mittel zur Verlaufsverbesserung und viskositätsregelnde Stoffe in Frage.

Der Aufbau der polymeren und/oder oligomeren carboxylgruppenhaltigen Reste R^1 tragenden Vorstufen (a) erfolgt nach dem Stand der Technik und geht im allgemeinen von Polycarbonsäuren und/oder Polycarbonsäureanhydriden, Polyhydroxypolycarbonsäuren, Polyaminopolycarbonsäuren, bevorzugt von Tetracarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäuredianhydriden aus, die in der Formel (I) den Rest Q bilden.

Abgeleitet von diesem Rest Q weisen die Endprodukte (C) bevorzugt folgende Struktureinheiten auf:



$R' =$ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Isoalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder H

Beispiele für Polycarbonsäuren, über die der Rest Q der Formel (I) eingeführt werden kann, sind z. B. die folgenden Säuren bzw. deren Anhydride: 2,3,9,10-Perylentetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 2,6-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,7-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Phenanthren-1,8,9,10-tetracarbonsäure, Pyromellitsäure, Trimellitsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 4,4'-Isopropylidendiphthalsäure, 3,3'-Propylidendiphthalsäure, 4,4'-Oxydiphthalsäure, 4,4'-Sulfonyldiphthalsäure, 3,3'-Oxydiphthalsäure, Dicarboxyldihydroxydiphenylmethanisomere, Diaminodicarboxyldiphenylmethanisomere, Dicarboxyldihydroxyphenyloxidisomere, Diaminodicarboxyldiphenyloxidisomere, Dicarboxyldihydroxydiphenylsulfonisomere, Diaminodicarboxyldiphenylsulfoxidisomere, 4,4'-Methyldiphthalsäure, 4,4'-Thiodiphthalsäure, 4,4'-Acetylidendiphthalsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,4,5-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,3,5-Naphthalintetracarbonsäure, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Thiopen-2,3,4,5-tetracarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5,6-dicarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-6,7-dicarbonsäure, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, 9-Brom-10-merkaptoanthracentetracarbonsäure, 9,10-Dimerkaptoanthracendicarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure sowie Substitutionsprodukte dieser Polycarbonsäuren, insbesondere Halogen- und/oder Alkyl-

substitutionsprodukte.

Zur Einführung der Reste R^3 in die Vorprodukte (a) wird im allgemeinen von Diaminen oder Diisocyanaten ausgegangen.

Geeignete Diamine sind z. B. 4,4-Diaminodiphenylether, 4,4-Methylenbis-(o-chloranilin), 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Sulfonyldianilin, 4,4'-Diaminobenzophenon, 1,5-Diaminonaphthalin, Bis-(4-aminophenyl)-dimethylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-diethylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-diphenylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-diethoxysilan, Bis-(4-aminophenyl)-diethylphosphinoxid, N-(Bis-(4-aminophenyl))-N-methylamin, N-(Bis-(4-aminophenyl))-N-phenylamin, 4,4'-Methylbis-(3-methylanilin), 4,4'-Methylenbis-(2-ethylanilin), 4,4'-Methylbis-(2-methoxyanilin), 5,5'-Methylenbis-(2-aminophenol), 4,4'-Methylenbis-(2-methylanilin), 5,5'-Oxybis-(2-aminophenol), 4,4'-Thiobis-(2-methylanilin), 4,4'-Thiobis-(2-methoxyanilin), 4,4'-Thiobis-(2-chloranilin), 4,4'-Sulfonylbis-(2-ethoxyanilin), 4,4'-Sulfonylbis-(2-chloranilin), 5,5'-Sulfonylbis-(2-aminophenol), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminobenzophenon, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminobenzophenon, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobiphenyl, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Methyldianilin, 4,4'-Oxydianilin, 4,4'-Thiodianilin, 4,4'-Sulfonyldianilin, 4,4'-Isopropylidendianilin, 3,3'-Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 3,3'-Dicarboxybenzidin, Diaminotoluol.

Diamine mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen sind z. B. Diaminodicyclohexyl-methan, Diamino-(dimethyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(dimethyl-diisopropyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(tetraisopropyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(diisopropyl)-dicyclohexylmethan, Diisopropyltoluylendiamin, Alkyl-isopropyl-toluylendiamin, Diamino-diisopropyl-diphenylmethan, Diamino-diisopropyl-diphenyloxid, Diamino-diphenylpropan u. a.

Der Begriff "Diamine" soll dabei auch Verbindungen umfassen, die das Strukturelement $>N-N<$ enthalten, d. h. Abkömmlinge des Hydrazins.

Geeignete Diisocyanate sind z. B. Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan, Trimethyl-hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und die über Uretidiongruppen aufgebauten Dimere dieser Isocyanate, weiter monomere, oligomere und/oder polymere Diisocyanate, die aus der Reaktion von, mit Isocyanatgruppen bifunktionellen Verbindungen, z. B. Diaminen oder Diolen, mit Diisocyanaten erhalten werden.

In diesen Fällen können die leicht abstrahierbaren Wasserstoffatome auch in den bifunktionellen Verbindungen enthalten sein, z. B. ist zum erfindungsgemäßen Aufbau der Vorstufe (a) das Reaktionsprodukt aus 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diisopropylanilin) mit einem äquivalenten Überschuß von Diisocyanato-diphenylmethan geeignet, wobei es Stand der Technik ist, die Länge der Molekülkette zwischen monomeren und polymeren Stoffen durch die Größe des Überschusses an Diisocyanat zu bestimmen.

Die aufgeführten Ausgangsstoffe sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die leicht abstrahierbaren Wasserstoffatome sind erfindungsgemäß in den Strukturgliedern Q und/oder R^3 , d. h. in der Polymerhauptkette, der allgemeinen Formel (I) vorhanden.

Weiter ist es gegebenenfalls möglich, zusätzlich Strukturglieder R^2 und/oder R^1 einzuführen, die ebenfalls zur leichten Abgabe von Wasserstoffatomen befähigt sind.

Es werden bevorzugt solche Vorstufen (a) aufgebaut, die nach der Überführung in den Endzustand (C) eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Der Aufbau der polymeren Vorstufen (a) erfolgt im allgemeinen zweckmäßigerweise in geeigneten organischen Lösemitteln, das sind insbesondere Formamid, Acetamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Butyrolacton, Caprolactam, Hexamethylphosphorsäuretrisamid u. a.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorstufen (a) erfolgt bevorzugt nach dem unter 2. beschriebenen Weg.

Dabei werden aromatische und/oder heterocyclische Tetracarbonsäureanhydride mit Diaminoverbindungen und/oder Diaminoverbindungen mit wenigstens einer orthoständigen Amidogruppe bzw. aromatische und/oder heterocyclische Dihydroxydicarbonsäuren und/oder Diaminodicarbonsäuren mit Diisocyanaten zu carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukten umgesetzt.

Dabei können leicht abstrahierbare Wasserstoffatome sowohl in den Tetracarbonsäureanhydriden, bzw. Dihydroxydicarbonsäuren bzw. Diaminodicarbonsäuren vorhanden sein, d. h. nach der Umsetzung im Strukturglied Q der Formel (I) und/oder in den Diaminoverbindungen bzw. in den Diisocyanaten, d. h. nach der Umsetzung in den Strukturgliedern R^3 der Formel (I).

In diese carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte können gegebenenfalls Strukturglieder R^1 und/oder R^2 eingeführt werden, die ebenfalls leicht abstrahierbare Wasserstoffatome und/oder Doppelbindungen besitzen und in Kombination mit bestimmten Carbonylgruppen oder Photoinitiatoren oder Bisaziden lichtempfindlich sind.

Reste R^1 und/oder R^3 der genannten Art können z. B. in der Weise eingeführt werden, daß solche Reste R^1 und/oder R^3 die Amin- oder Hydroxygruppen tragen, über Amid- bzw. Estergruppen nach bekannten Methoden der organischen Chemie mit den Carboxylgruppen der Polyadditionsverbindungen verknüpft werden.

Weiter ist es möglich, Reste R^1 und/oder R^3 der oben genannten Art, die Epoxid- oder Isocyanatgruppen tragen, mit carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukten, die in der Polymerhauptkette leicht abstrahierbare Wasserstoffatome besitzen und in erfindungsgemäßer Gegenwart von Carbonylverbindungen lichtempfindlich sind, umzusetzen und dadurch zu weiteren erfindungsgemäßen Vorprodukten (a) zu gelangen.

Wichtigster Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Produkte sind Photoresists, wobei nach Belichtung unter einer Maske, mit geeigneten Lösemitteln eine Strukturierung erfolgt und die strukturierten Schichten dann unter Anwendung höherer Temperaturen in die Endfunktionsschicht (C) überführt werden.

Aber auch andere Verwendungen als Isolier- und Schutzschichten in der Elektrotechnik, Elektronik und Mikroelektronik sind möglich, wobei die erfindungsgemäßen Stoffe in den Stufen (B) und (C) eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen strahlungsreaktiven Massen können auch vorteilhaft für Überzüge auf Lichtleiterfasern verwendet werden.

5 Anhand der Ausführungsbeispiele soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

Vergleichsbeispiel 1

10

Herstellung eines carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsproduktes:

109 Teile Pyromellithsäureanhydrid (0,5 Mol) und
486 Teile N-Methylpyrrolidon

15

werden bei 60°C unter Rühren in einem Reaktionskolben, der Druckausgleich über ein mit Trockenmittel gefülltes U-Rohr hat, unter reinstem Stickstoff gelöst.

Über einen Tropftrichter wird eine Lösung von

20

100 Teilen Diaminodiphenyloxid (0,5 Mol) in
350 Teilen N-Methylpyrrolidon

in einer Stunde zugegeben, die Temperatur steigt dabei auf 66°C an. Es wird eine Stunde bei 75°C gerührt und dann abgekühlt, es resultiert eine viskose Harzlösung.

25

Charakterisierung:

SZ: 53,2;

Viskosität: 5750 mPas bei D = 100 l/s

IR-Spektrum: typische Amidbandenkombination bei 1720, 1663, 1543, 1500 und 1240 l/cm.

30

Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Beispiel 1

35

109 Teile Pyromellithsäureanhydrid (0,5 Mol) und
486 Teile N-Methylpyrrolidon

40

werden bei 60°C unter Rühren in einem Reaktionskolben, der Druckausgleich über ein mit Trockenmittel gefülltes U-Rohr hat, unter reinstem Stickstoff gelöst.

Über einen Tropftrichter wird eine Lösung von

147 Teilen Diaminodiisopropyl-(bis-cyclohexyl)-methan (0,5 Mol) in
350 Teilen N-Methylpyrrolidon

45

in einer Stunde zugegeben, die Temperatur steigt dabei auf 66°C an. Es wird eine Stunde bei 75°C gerührt und dann abgekühlt, es resultiert eine viskose Harzlösung.

Charakterisierung:

50

SZ: 49,1;

Viskosität: 1014 mPas bei D = 100 l/s

IR-Spektrum: typische Amidbandenkombination bei 1720, 1663, 1543, 1500 und 1240 l/cm.

55

Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Zwischenprodukt für Beispiel 2:

(Isocyanat mit Resten R¹)

60

174 Teile 2,4-Toluylendiisocyanat (1 Mol = 2 Äquivalent)

werden unter Rühren mit einer Lösung von

65

72 Teilen Tetrahydrofurfurylalkohol (1 Mol = 1 Äquivalent)

0,1 Teilen Dibutylzinn-dilaurat

0,1 Teilen Benzoylchlorid in 127 Teilen n-Butylacetat

in zwei Stunden tropfenweise versetzt. Die Temperatur steigt dabei von 23°C auf 39°C. Es wird noch zwei Stunden bei 35°C nachgerührt. Es resultiert eine niederviskose Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 10,8%.

Beispiel 2

200 Teile der Polymerlösung gemäß Beispiel 1 und
0,3 Teile Dimethylaminopyridin

werden unter Rühren in einem Glaskolben mit aufgesetztem Blasenähler rasch mit

76 Teilen des Isocyanats mit Resten R¹

versetzt. Es setzt eine Gasentwicklung ein, die nach etwa zwei Stunden nachläßt. Dann wird zwei Stunden bei 60°C weitergerührt, wobei die Gasentwicklung zunächst wieder stärker wird und dann aufhört.

Charakterisierung:

SZ: 21;
Viskosität: 938 mPas bei D = 100 l/s
IR-Spektrum: keine Isocyanatbanden

Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Beispiel 3

192 Teile Trimellitsäureanhydrid und
200 Teile N-Methylpyrrolidon

werden in einem Rührkolben mit Rückflußkühler und Blasenähler gelöst. Über einen Tropftrichter werden

111 Teile Isophorondiisocyanat

innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Die Temperatur steigt auf 36°C und es setzt eine Gasentwicklung ein. Nach Zulaufende wird noch zwei Stunden bei 70°C weitergerührt bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann werden

100 Teile Diamindiphenyloxid gelöst in
203 Teilen N-Methylpyrrolidon

in einer Stunde zugegeben. Es resultiert eine braune niederviskose Polymerlösung.

Diese Polymerlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Beispiel 4

206 Teile Polyadditionsprodukt laut Beispiel 1

werden in einem Rührkolben innerhalb von 15 Minuten mit einer Lösung von

18,6 Teilen Tetrahydrofurfurylamin in:
43,3 Teilen N-Methylpyrrolidon

versetzt. Dabei steigt die Temperatur auf 34°C. Es wird weiter innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von

39,6 Teilen Dicyclohexylcarbodiimid in
92,4 Teilen N-Methylpyrrolidon

zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 38°C und es bildet sich ein Niederschlag. Es wird noch eine Stunde bei 60°C weitergerührt, abgekühlt und vom Niederschlag abfiltriert. Es resultiert eine bräunliche Harzlösung mit einer Viskosität von 870 mPas bei D = 100 s⁻¹.

Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Prüfung der Produkte gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispiel

Harzlösungen nach dem Vergleichsbeispiel und den Beispielen 1 bis 4 werden teilweise und mit 2% Benzophenon, bezogen auf den Harzgehalt, auf Glasplatten aufgerakelt und bei 50°C im Vakuum 3 Stunden getrocknet. Es werden klebfreie hellbräunliche Filme von 25 bis 30 µm erhalten. Diese werden zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt, unter einer Quecksilberhochdrucklampe 15 Minuten belichtet und dann mit einer Mischung aus Ethanol/N-Methylpyrrolidon 1:1, auf Unterschiede der Löslichkeit zwischen bestrahlten und abgedeckten

Stellen geprüft.

Die Prüfbefunde zeigt die folgende Tabelle

	Harz	Benzophenon	Löslichkeit unbelichtet	belichtet
5				
	Vergleichsbeispiel	—	löslich	löslich
		+	löslich	löslich
10	Beispiel 1	—	löslich	löslich
		+	löslich	unlöslich
	Beispiel 2	—	löslich	löslich
		+	löslich	unlöslich
15	Beispiel 3	—	löslich	löslich
		+	löslich	unlöslich
	Beispiel 4	—	löslich	löslich
		+	löslich	unlöslich

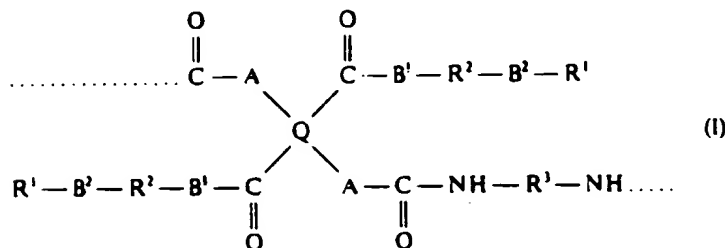
löslich bedeutet: läßt sich mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch mit leichtem Reiben entfernen.

unlöslich bedeutet: läßt sich mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch nicht oder nur nach längerem starken Reiben als bröselig vernetztes Harz entfernen.

Patentansprüche

1. Strahlungsempfindliches, zur Herstellung von Polyimiden, Polyisoindolochinazolidinonen, Polyoxazindinonen, Polychinazolidinonen oder Polychinazolonen geeignetes Gemisch, das bei Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfährt, dadurch gekennzeichnet, daß das strahlungsempfindliche Gemisch besteht aus

(a) einer oder mehrerer Vorstufen, die Strukturelemente der allgemeinen Formel (I) aufweisen,



worin

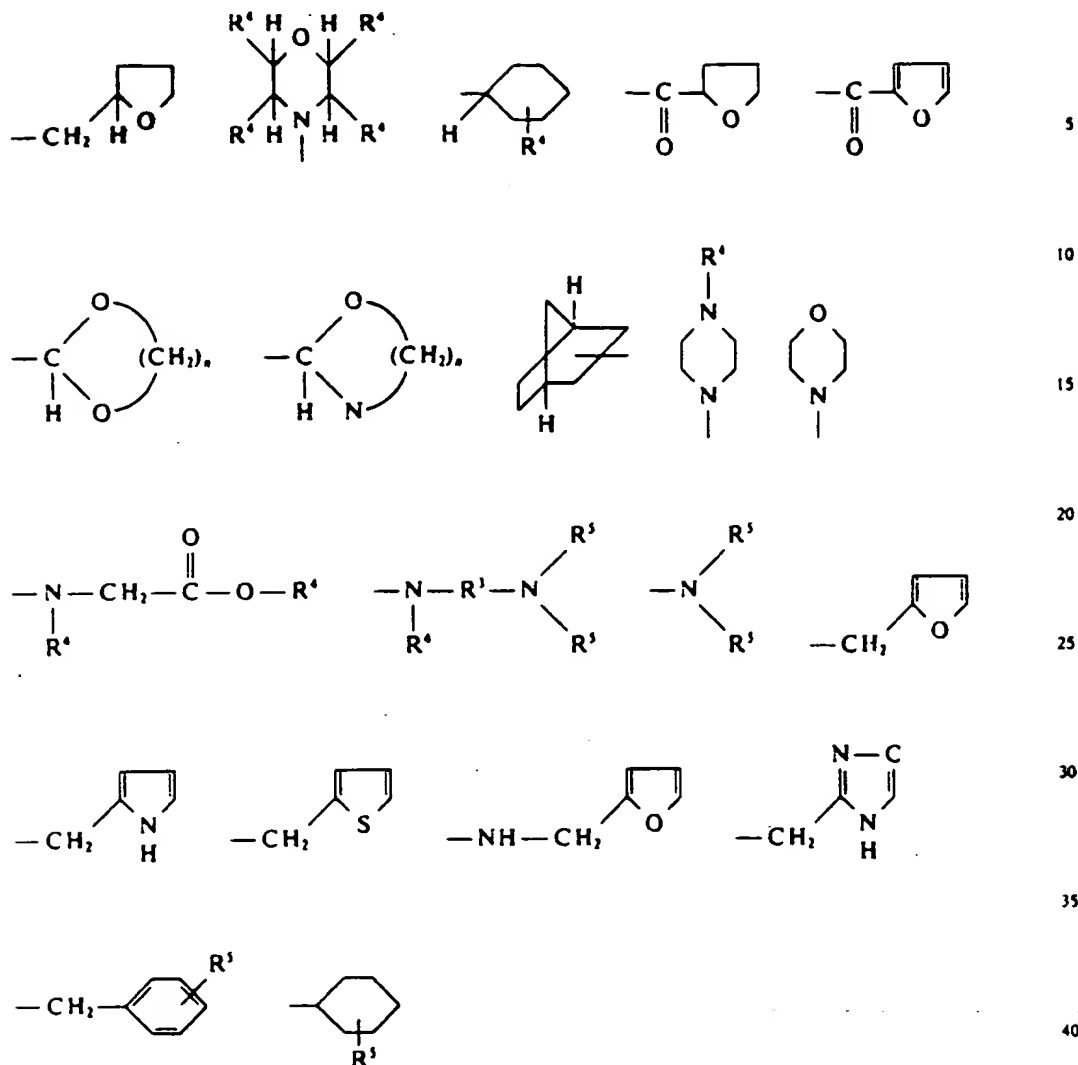
A = —O—, —NH— oder eine Einfachbindung,

Q = ein gegebenenfalls halogensubstituierter aromatischer oder heterocyclischer tetravalenter Rest, oder ein zwei über eine Brückengruppe miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, in dem jeweils zwei der Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind,

B¹ = —O— oder —NR⁴—,

B² = —NH—CO—NH—, —NH—CO—O—, —NH—CO— oder eine Einfachbindung,

R¹ = H, Alkyl, Aryl, ein ethylenisch ungesättigter Rest oder ein leicht wasserstoffabgebender Rest aus der Gruppe Isoalkyle, Aminoisoalkyle, Cycloisoalkyle, Cycloisoalkyle mit einem oder mehreren Heteroatomen, Isoalkylaryle oder Gruppierungen folgender allgemeiner Formeln ausgewählt ist



worin

$n = 2$ oder 3 und

R^2 = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest oder eine Einfachbindung,

R^3 = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls halogensubstituiert ist,

R^4 = H, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, das halogensubstituiert sein kann, und

R^5 = Alkyl, Aryl, halogensubstituiertes Alkyl oder halogen- oder anderweitig substituiertes Aryl,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Q und R^3 ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom besitzt,

(b) einer oder mehreren aromatischen Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, sowie gegebenenfalls

(c) einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Photoinitiator, Photosensibilisator, (Leuko)Farbstoff und aliphatisches Keton.

2. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Reste enthaltende Carbonylverbindung (b) mindestens ein aromatisches Keton aus der Gruppe Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluoren, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenacetone, Dibenzylidenacetophenon, Benzoin, Benzoinether, Benzanilid, Acetophenon, Propiophenon, Naphthochinon, Anthrachinon, Anthron, 2-, 3- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, halogeniertes (Monoalkyl)benzophenon und 4-(Trifluormethyl)-benzophenon eingesetzt wird.

3. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonylverbindungen (b) Heterocerdianthron und dessen Endoperoxid, oder 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon, 4,4'-Tetramethylaminobenzophenon und die Salze dieser Amine sowie gegebenenfalls zu-

sätzlich aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon, Isoamylketon und Copolymerisate von Kohlenmonoxid mit Ethylen allein oder in Kombination mit den in Anspruch 2 genannten Carbonylverbindungen verwendet werden.

4. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung (b) in einer Menge von 0,001 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Vorstufe (a) eingesetzt wird.

5. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindungen (b) in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener, monomerer und/oder polymerer Form eingesetzt werden.

6. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit und/oder zur Anpassung der Absorption an eine UV-Strahlenquelle zusätzlich nichtcarbonylische Photoinitiatoren und/oder bestimmte Farbstoffe zugegeben werden.

7. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) in monomerer, oligomerer oder polymerer Form oder in Mischungen verschiedener Polymerisationsstufen eingesetzt werden.

8. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) Vorstufen für Polyimide, Polyoxindolochinazolidione, Polyoxazindione oder Polychinazolidione sind.

9. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

10. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

11. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

12. Verfahren zur Herstellung von strahlungsempfindlichen Gemischen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einführung der Reste R^1 in die Vorstufen (a), carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen, mit Monoaddukten von Diisocyanaten mit Verbindungen der Struktur R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-B^2-NH_2$ und/oder R^1-COOH umgesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in die carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen die Reste R^1 in einer solchen Menge eingeführt werden, daß das Verhältnis der Reste R^1 zu den Carboxylgruppen der carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte 1 : 1 bis 0,05 bis 1 beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Tetracarbonsäureanhydrid Pyromellitsäureanhydrid und/oder Benzophenontetracarbonsäureanhydrid eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihydroxydicarbonsäure 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Diaminodicarbonsäure 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt wird.

17. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) nicht ausschließlich über die Reste R^1 vernetzbar sind, sondern daß sie weitere strahlungsempfindliche Reste enthalten, insbesondere Reste mit ethylenischen Doppelbindungen und/oder andere Reste die mit Bisaziden vernetzen.

18. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Q der allgemeinen Formel (I) sich ableitet von 2,3,9,10-Perylentetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 2,6-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,7-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Phenanthren-1,8,9,10-tetracarbonsäure, Pyromellitsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 4,4'-Isopropylidendiphthalsäure, 3,3'-Propylidendiphthalsäure, 4,4'-Oxydiphthalsäure, 4,4'-Sulfonyldiphthalsäure, 3,3'-Oxydiphthalsäure, Dicarboxyldihydroxydiphenylmethanisomeren, Diaminodicarboxyldiphenylmethanisomeren, Dicarboxyldihydroxydiphenyloxidisomeren, Diaminodicarboxyldiphenyloxidisomeren, Dicarboxyldihydroxydiphenylsulfonisomeren, Diaminodicarboxyldiphenylsulfonisomeren, 4,4'-Methyldiphthalsäure, 4,4'-Thiodiphthalsäure, 1,2,3,5-Naphthalintetracarbonsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,4,5-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,3,5-Naphthalintetracarbonsäure, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-6,7-dicarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-6,7-dicarbonsäure.

säure, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, 9-Brom-10-merkaptoanthracen-tetracarbonsäure, 9,10-Dimerkaptoanthracendicarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure sowie Substitutionsprodukten dieser Polycarbonsäure, insbesondere deren Halogen- und/oder Alkylsubstitutionsprodukten.

19. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) nicht nur mit einer Art von Resten R^1 sondern mit Kombination unterschiedlicher Reste R^1 funktionalisiert sind.

20. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^1 sich von Diaminodicyclohexyl-methan, Diamino-(dimethyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(dimethyl-diisopropyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(tetraisopropyl)-dicyclohexyl-methan, Diamino-(diisopropyl)-dicyclohexyl-methan, Diisopropyltoluylendiamin, Alkyl-isopropyl-toluylendiamin, Diamino-diisopropyl-diphenylmethan, Diamino-diisopropyl-diphenyloxid und/oder Diamino-diphenylpropan herleiten, die über ihre Aminogruppen an die Hauptkette der Vorstufe (a) gebunden sind.

21. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^1 sich von Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, die über Uretidiongruppen aufgebauten Dimere dieser Isocyanate oder monomere, oligomere und/oder polymere Diisocyanate, die aus der Reaktion von mit Isocyanatgruppen reaktiven bifunktionellen Verbindungen, wie Diaminen oder Diolen mit Diisocyanaten erhalten werden, ableiten und in der Hauptkette der Vorstufe (a) gebunden sind.

22. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich solche Reste R^2 und R^1 enthalten sind, die ebenfalls zur leichten Abstraktion von Wasserstoffatomen befähigt sind.

23. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsreaktiven Massen mit anderen strahlungsempfindlichen Stoffen und/oder nicht strahlungsempfindlichen Stoffen gemischt verwendet werden.

24. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 23 zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie einer Strahlenvernetzung und/oder thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

25. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 24 zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie unter einer Maske belichtet und dadurch partiell strahlenvernetzt, danach mit geeigneten Lösemitteln strukturiert und dann gegebenenfalls einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

26. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 17 bis 23 für Lacke, Überzugsmittel, als Einbettungsmaterialien oder als Schutzüberzug von Lichtleitfasern.